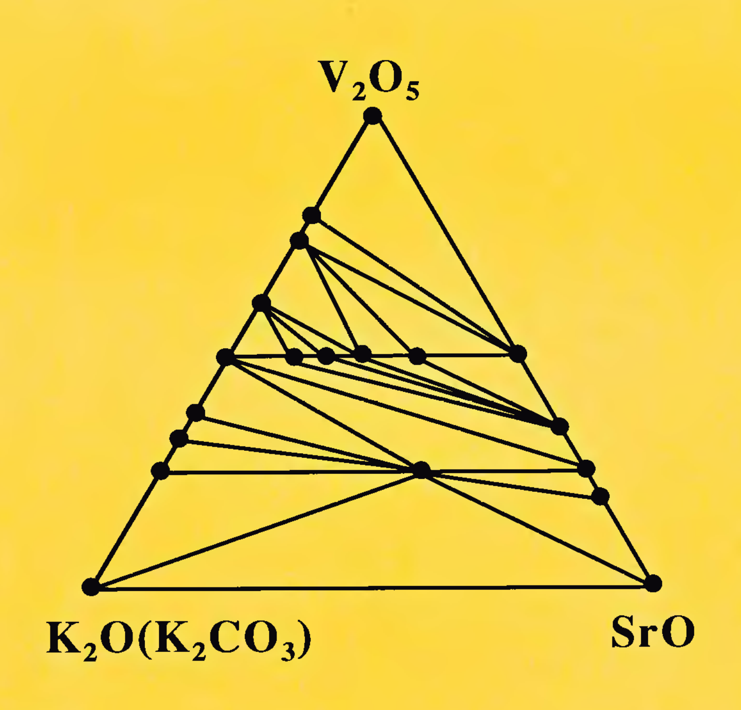
Б.В. Слободин

Ванадаты *s*-элементов



УДК 546.881+541

Слободин Б.В. **Ванадаты *s*-элементов.** Екатеринбург: УрО РАН, 2008. ISBN 5-7691-1947-0.

Представлены имеющиеся в литературе сведения по фазовому составу, структуре и свойствам ванадатов *s*-металлов. Уделено внимание вопросам синтеза, условиям образования и областям применения ванадатов. Рассмотрены фазовые равновесия в системах $M'_2O–V_2O_5$, M′ = Li, Na, K, Rb, Cs, $M''O–V_2O_5$, M″ = Mg, Ca, Sr, Ba и $M'_2O–M''O–V_2O_5$.

Книга предназначена для специалистов научно-исследовательских институтов, преподавателей и аспирантов, а также для работников химической и металлургической промышленности, занимающихся изучением и разработкой материалов и продукции на основе простых и сложных оксидов.

Ил. 41. 92 табл.

ISBN 5-7691-1947-0

$$С\frac{ПРП-08-42(08)-36}{8П6(03)1998}ПВ-2008$$

Оглавление

Введение

Интерес к оксидным соединениям ванадия, в первую очередь на основе его высшей степени окисления, постоянно возрастает [1–4]. Такое внимание исследователей обусловлено, с одной стороны, особыми химическими, физическими и физико-химическими свойствами ванадатов, с другой – той значительной ролью, которые они играют в некоторых производственных процессах. Хорошо известны, в частности, роль простых и сложных ванадатов в технологических процессах получения ванадия и его соединений, определяющее воздействие ванадатов на так называемую нефтезольную коррозию жаропрочных конструкционных материалов, активное участие (в некоторых случаях в качестве отравителей) в каталитических процессах и др. Имеются также многочисленные указания на возможность применения ванадатов в качестве соответствующих материалов для решения многих прикладных задач. Отметим в связи с этим возможность их использования в качестве люминофоров, оптических квантовых генераторов, дозиметров ионизирующего излучения, катализаторов, электродных материалов и др.

Особую группу ванадатов составляют соединения, катионную подрешетку которых формируют ионы одно- и двухвалентных металлов и которые соответствуют химическим системам M'_2O–$M''O$–V_2O_5. Наряду с наличием у них многих перечисленных выше функциональных свойств, для них характерен также ряд специфических особенностей. Среди них следует упомянуть легкость и доступность получения и идентификации, многообразие химических, структурных форм и превращений, возможность трансформирования при определенных условиях за счет частичного восстановления ванадия в структуру оксидных ванадиевых бронз, широкий диапазон у ванадатов термической устойчивости (от 300 до 1500 °C), легкоплавкость смесей на основе некоторых сложных ванадатов (начиная от 250 °C), близкая химическая, структурная и характеристическая аналогия с фосфатами, соответствующими системам M'_2O–$M''O$–P_2O_5 и др.

Этим объясняется неослабевающее всестороннее изучение как простых ванадатов, так и более сложных соединений с разновалентными катионами, направленное на познание их природы и свойств и на нахождение новых путей практического использования.

Настоящая работа преследует цель свести воедино разбросанную по многим литературным источникам научную информацию относительно простых и двойных ванадатов *s*-элементов. Работа, являющаяся по сути справочным материалом, не ставит задачей полного обзора всех опубликованных исследований, она включает лишь наиболее достоверную и выверенную (на наш взгляд) информацию, в том числе полученную автором предлагаемой публикации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фотиев А.А., Шульгин Б.В., Москвин А.С., Гаврилов Ф.Ф. Ванадиевые крсталлофосфоры. Синтез и свойства. М.: Наука, 1976. 205 с.
2. Фотиев А.А., Трунов В.К., Журавлев В.Д. Ванадаты двухвалентных металлов. М.: Наука, 1985. 168 с.
3. Фотиев А.А., Слободин Б.В., Ходос М.Я. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988. 272 с.
4. Сирина Т.П., Мизин В.Г., Рабинович Е.М., Слободин Б.В., Красненко Т.И. Извлечение ванадия и никеля из отходов электростанций. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 236 с.

Глава 1
Системы $M_2^+O–V_2O_5$

1.1. Система $Li_2O–V_2O_5$

В настоящее время считается установленным образование в системе $Li_2O–V_2O_5$ трех соединений – $Li_{2+2x}V_6O_{16}$, $LiVO_3$ и Li_3VO_4 [1], причем только последние два являются ванадатами лития. Соединение $Li_{2+2x}V_6O_{16}$ ($0,13 \le x \le 0,28$), называемое оксидной ванадиевой бронзой (ОВБ) лития типа κ′ [1–3], образуется при термообработке в соответствующей по стехиометрии смеси Li_2CO_3 и V_2O_5 в атмосфере воздуха за счет перестройки структуры, частичного восстановления ванадия и выделения в окружающую атмосферу наряду с CO_2 эквивалентного количества кислорода.

ОВБ – это, как известно [2], образующиеся наряду с ванадатами трехкомпонентные соединения, которые, как правило, имеют область гомогенности как металла, так и кислорода и могут быть отнесены к твердым растворам внедрения, содержащим ванадий в двух степенях окисления (V^{+4} и V^{+5}). Поскольку при термостимулированном формировании структуры ОВБ в твердофазной смеси V_2O_5 с оксидом или с кислородсодержащим соединением лития (или другого щелочного металла) происходит локализация валентных электронов лития на атомах ванадия, последний частично восстанавливается, при этом в газовую фазу выделяется соответствующее количество кислорода, а система $Li_2O–V_2O_5$ переходит (только в концентрационной области с участием ОВБ) в систему $Li_2O–V_2O_5–VO_2$. Это обусловлено тем, что равновесное давление кислорода реакций образования ОВБ превышает 0,21 атм, поэтому в рассматриваемых условиях бронзы термодинамически устойчивы.

Формально бронза $Li_{2+2x}V_6O_{16}$ принадлежит химической системе $Li_2O–V_2O_5–VO_2$. Графическое изображение этого соединения на диаграмме указанной системы представлено в [2, 3]. Близость приведенного в [4] соединения LiV_3O_8 составу $Li_{2+2x}V_6O_{16}$ и

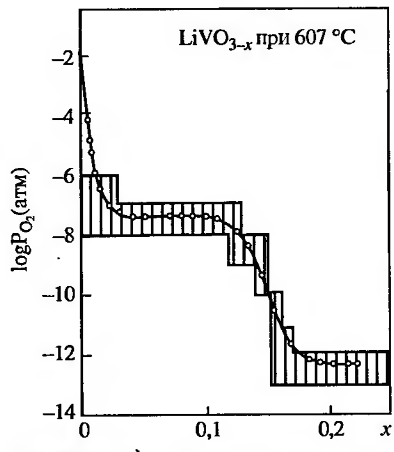


Рис. 1. Зависимость $\log(P_{O_2})$ от величины x в образцах состава $LiVO_{3-x}$ [6]

одинаковый мотив их рентгенограмм позволяют предположить принадлежность цитируемого соединения не к ванадатам, а к упомянутой бронзе типа к′ и высказать сомнение в корректности формулы LiV_3O_8. Вследствие самопроизвольного образования бронзы в системе, содержащей только высший оксид ванадия, это соединение (как и ОВБ других щелочных металлов) помещают не только в рамках системы Li_2O–V_2O_5–VO_2, но и на фазовых диаграммах с участием только оксида ванадия V_2O_5. В этом случае графическое изображение системы носит условный характер.

Поскольку химия образования, структура и свойства ОВБ значительно отличаются от ванадатов, эти соединения, подробно описанные в монографии [2] и в многочисленных статьях, в настоящей работе лишь кратко упоминаются, хотя и приводятся на фазовых диаграммах рассматриваемых систем.

Метаванадат лития $LiVO_3$. Известно, что в ряде случаев при синтезе метаванадата лития создаются благоприятные условия для частичного восстановления ванадия. Так, при длительном твердофазном синтезе в гомогенизированной смеси Li_2CO_3 и V_2O_5 при медленной кристаллизации предварительно приготовленного (700 °С) стехиометрического расплава, а также при кристаллизации подобного расплава путем его закалки сигнал ЭПР свидетельствовал о наличии парамагнитных центров V^{+4} [5].

Авторами [6] с помощью кулонометрического титрования исследовано при 607 °С поведение метаванадата лития при уменьшении равновесного парциального давления кислорода над образцом. На графике $\log(P_{O_2}) = f(x)$ для образцов состава $LiVO_{3-x}$ (рис. 1) показано увеличение величины x с уменьшением P_{O_2} и наличие четырех характерных областей: 1) $0 \le x \le 0.04$, образование нестехиометрического по кислороду метаванадата лития $LiVO_{3-x}$, при этом $x \propto P_{O_2}^{-1/4}$; предположено образование дефектных ассоциаций между вакансиями кислорода и ионами четырехвалентного ванадия; 2) $0.04 < x < 0.11$, протекание реакции $LiVO_{2.96} \rightarrow Li_{1-y}V_2O_5$(ОВБ) + $Li_3VO_4 + O_2$; значение $\log(P_{O_2}/\text{атм}) = -7.3$ соответствует равновесному парциальному давлению кислорода над трехфазной смесью $LiVO_{2.96}$, $Li_{0.59}V_2O_5$(ОВБ) и Li_3VO_4 при 607 °С; 3) $0.11 \le x \le 0.2$, дальнейший распад $LiVO_{2.96}$; 4) $x \ge 0.2$, сосуществование $Li_{1-y}V_2O_5$(ОВБ) и Li_3VO_4. Тем самым показано, что изменение парциального давления кислорода над формирующейся решеткой $LiVO_3$ может способствовать появлению в ней ионов четырехвалентного ванадия.

Для получения чистого $LiVO_3$, не содержащего ионов V^{+4} и пригодного для прецизионного определения структуры и свойств, предложено несколько приемов. Гидрохимический метод основан на выпаривании отфильтрованного раствора, приготовленного растворением в горячей воде растертого холодного плава, который, в свою очередь, получается после длительной выдержки при 700 °С расплава смеси $Li_2CO_3 + V_2O_5 = 1:1$ [7]. Чистые монокристаллы $LiVO_3$ могут быть также получены кристаллизацией из эвтектического расплава $LiVO_3$–$Ba(VO_3)_2$, содержащего 30 % $Ba(VO_3)_2$ [8, 9], или методами Чохральского и Бриджмена [10, 11]. Указанные монокристаллы имеют слабо-зеленую окраску, в то время как порошок $LiVO_3$, содержащий примесь V^{+4}, всегда приобретает сероватый оттенок.

Оптико-микроскопические свойства метаванадата и ортованадата лития подробно описаны в [12]. Метаванадат $LiVO_3$, структура которого многократно исследовалась [8, 11, 13–15], кристаллизуется в моноклинной сингонии, a = 10.158(2), b = = 8.4175(9), c = 5,8853(9) Å, β = 110.48(2)°, пространственная группа $C2/c$, структура аналогична ячейкам диопсида и сподумена [11, 16]. Полиморфизм не зафиксирован, температура конгруэнтного плавления 622 °С [1]. Соединение предложено использовать как компонент низкоплавких эвтектических материалов, применяемых в качестве расплавленных электролитов и термоаккумулирующих составов в химических источниках тока тепловых аккумуляторов [17].

В Приложении 1 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний (d и 2Θ) и относительных интенсивностей (I) $LiVO_3$ [16].

Ортованадат лития Li_3VO_4. Особенность соединения состоит в том, что при повышении температуры твердого образца и при охлаждении выпавших из расплава кристаллов структура ортованадата склонна к многократной трансформации, в том числе обратимой, в связи с чем информация о происходящих в Li_3VO_4

Превращения	Источник
α (комн. т-ра –704 °C) – β(704–748 °C) – γ(748–1036) – δ(1036–1144 °C)	[20]
$\beta_п$ (низкотемп. мод.) ↔ T_I ↔ $\gamma_п$ (высокотемп. мод.) ↔? (неидент. форма) ~ 700 °C 750 °C ~ 1050 °C умеренные скорости нагрева-охлаждения (как при ДТА)	[21]
образование фазы $T_п$ при закалке образца от 1140 °C	[21]
T_I ↔ x-$\beta_п$ ↔ $\beta_п$ ~ 650 °C ~ 300 °C медленное охлаждение фазы T_I	[21]
$\beta_п$ ↔ x'-$\beta_п$ длительный отжиг при 650 °C	[21]

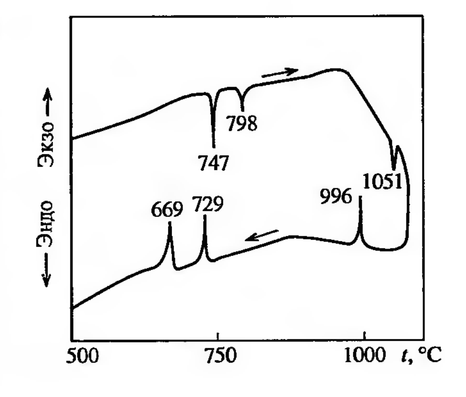
превращениях и о структуре образующихся модификаций немногочисленна и зачастую противоречива. Более-менее определенно установлены температура конгруэнтного плавления Li_3VO_4 (1154 [18], 1152 [19], 1144 °C [20]) и наличие низко- и высокотемпературной модификаций.

В научной литературе существуют две различающиеся номенклатуры структурных форм ортованадата лития, приведенные в таблице. Общепринята номенклатура, приводимая в [21]. В частности, отмечается, что высоко ($\gamma_п$)-, низко ($\beta_п$)-температурное превращение Li_3VO_4 осуществляется обратимо через образование одной или более промежуточных фаз, часть из которых можно получить закаливанием на воздухе. Последовательность фазовых превращений при нагревании или охлаждении, по мнению авторов, зависит от стехиометрии образца. Наряду с представленными на схеме приводятся и другие температуры полиморфных превращений Li_3VO_4: 690 и 740 [18], 724, 773 и 1036 [19], 726, 770 и 1031 °C [1]. Кривые ДТА нагревания и охлаждения (скорость изменения температуры 10 град/мин) монокристалла Li_3VO_4, приведенные в [22] и представленные на рис. 2, подтверждают обратимость превращений $\beta_п$ ↔ T_I ↔ $\gamma_п$ ↔ «неидентифицированная форма» и их значительный температурный гистерезис.

Описаны разнообразные расплавные способы получения монокристаллов $\beta_п$-Li_3VO_4 [22–24], причем совершенные монокристаллы без трещин, как экспериментально доказано в [18], формируются при температурах ниже, чем температура фазового перехода $\beta_п$ ↔ T_I, т. е. ниже 700 °C.

Стабильная при комнатной температуре $\beta_п$-фаза кристаллизуется в орторомбической сингонии, a = 6.3259, b = 5.4460,

Рис. 2. Кривые ДТА монокристалла Li_3VO_4 [23]



c = 4.9469 Å, пространственная группа $Pmn2_1$, структурный тип вюрцита [25]. Высокотемпературная форма (фаза $\gamma_п$ по номенклатуре [21]), метастабильная при комнатной температуре, кристаллизуется в орторомбической сингонии, a = 6.460, b = 11.040, c = 5.200 Å, пространственная группа $Pmnb$ [26].

На таблетках ортованадатов лития, а также натрия и калия экспериментально установлены температурные области с обычной ионной и супер-ионной проводимостью [35]. Исследовался интервал от 400 K до температуры плавления. Температура перехода T_p соответствует 900 (Li_3VO_4), 940 (Na_3VO_4), 980 K (K_3VO_4). Выше этих температур прослеживается ионная проводимость с ничтожно малой (~ 10^{-2} %) долей электронопроводности.

Введение в ортованадат лития модифицирующих добавок $Li_3ЭO_4$ (Э = Si, Ti, Ge, S) приводит к образованию твердых растворов состава $Li_{3+x}V_{1-x}Э_xO_4$, что повышает на несколько порядков литий-катионную проводимость образцов [20, 27, 28]. Варьирование вводимого количества модифицирующих добавок позволяет получать разную структуру твердых растворов – близкую структуре $\beta_п$-фазы, структуре $\gamma_п$-Li_3VO_4 или смесь обеих структур. Основным фактором, определяющим повышенную проводимость, является наличие высокоподвижных межузельных катионов лития, слабо связанных с жесткой решеткой $\gamma_п$-Li_3VO_4 и компенсирующих избыточный отрицательный заряд, возникающий при замещении V^{+5} другим катионом. Практически чистая литий-катионная проводимость оптимальных составов твердых растворов в широком температурном интервале позволила цитированным авторам поставить твердые электролиты на основе Li_3VO_4 в ряд лучших из известных твердых ионных проводников.

Появились сообщения [29, 30] о том, что $\beta_п$-Li_3VO_4 является перспективным нелинейным оптическим материалом для лазеров с оптимальной активностью к вторичной гармонической генерации.

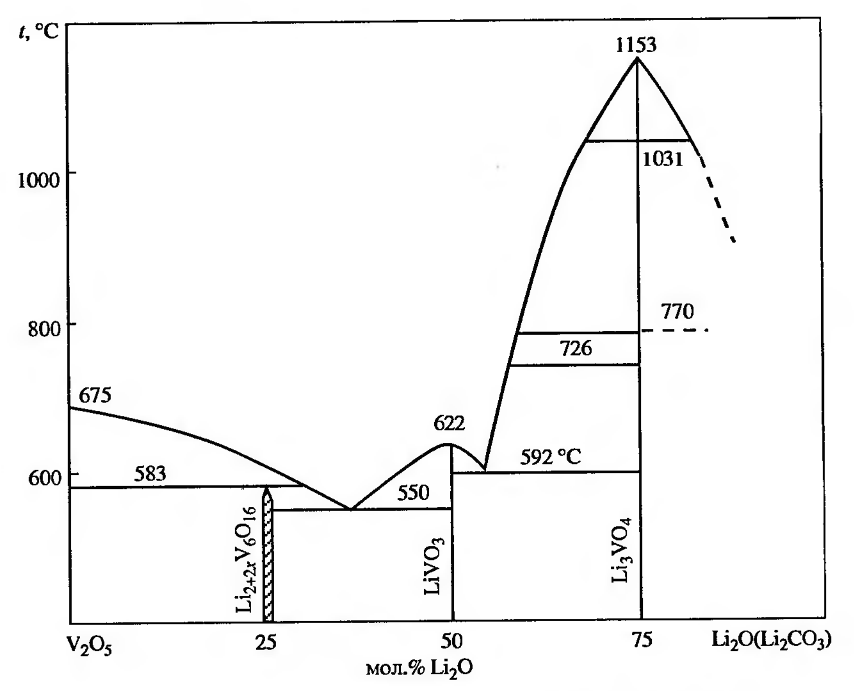


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы $Li_2O(Li_2CO_3)$–V_2O_5 [1]

В Приложении (№ 2 и 3) приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей $\beta_{п}$-Li_3VO_4 [31] и $\gamma_{п}$-Li_3VO_4 [26]. Представленные в [32, 33] соответственно рентгенограммы двух промежуточных фаз T_{I}- и T_{II}-Li_3VO_4 из-за малой информативности их получения следует считать предварительными.

Фазовая диаграмма. Фазовая диаграмма системы Li_2O–V_2O_5, изученная в атмосфере воздуха, приведена на рис. 3 [1]. В качестве исходных реагентов для высокотемпературного синтеза исследуемых образцов наряду с V_2O_5 использовался карбонат лития. Поскольку экспериментальная работа с оксидом лития связана с определенными методическими трудностями, Li_2O для исследования не применялся, поэтому диаграмма ограничена интервалом 0–80 мол.% Li_2O. На диаграмме помещены два ванадата – $LiVO_3$ и Li_3VO_4, а также ОВБ лития типа κ′ с частично восстановленным ванадием. Температура инконгруэнтного плавления бронзы на воздухе составляет 583 °С.

Приводимые температуры полиморфных превращений Li_3VO_4, как и температурные области существования каждой из модификаций, следует считать ориентировочными. Высокотемпературная трансформация структуры ортованадата лития требует дальнейшего изучения и уточнения. Самый низкоплавкий состав системы соответствует эвтектической точке с координатами 550 °С и 38 мол.% Li_2O, самый тугоплавкий (1153 °С) связан с плавлением Li_3VO_4.

Воздействие изменяющегося парциального давления кислорода в окружающей среде на рассматриваемую систему и на ее фазовую диаграмму иллюстрирует приведенная в [34] диаграмма фазовых превращений в системе V_2O_5–$LiVO_3$, построенная при $P_{O_2} = 10^{-5}$ атм. В этих условиях в указанной концентрационной области, в которой в момент фазообразования частично восстанавливается ванадий, зафиксировано дополнительное образование двух ОВБ лития, увеличение области гомогенности по литию ОВБ типа κ′, небольшое повышение температур плавления индивидуальных соединений, солидуса, ликвидуса и другие изменения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фотиев А.А., Слободин Б.В., Ходос М.Я. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988. 272 с.
2. Фотиев А.А. , Волков В.Л., Капусткин В.К. Оксидные ванадиевые бронзы. М.: Наука, 1978. 176 с.
3. Фотиев А.А., Сурат Л.Л., Мальцева Л.Ф., Волков В.Л. // Журн. неорган. химии, 1977. Т. 22, № 9. С. 2600–2603.
4. [35–0437] ICDD*.
5. Золотухина Л.В., Слободин Б.В., Корякова О.В., Заболоцкая Е.В. // Неорган. материалы, 2000. Т. 36, № 9. С. 287–290.
6. Ito Y., Maruyama T., Saito Y. // Solid State Ionics, 1989. V. 31, № 4. P. 287–290.
7. Wickham D.G. // J. Inorg. Nucl. Chem., 1965. V. 27, No. 9. P. 1939–1946.
8. Mahe P., Lee M.-R. // C. R. Acad. Sci. Paris, 1973. C277. No. 8. P. 307–309.
9. Freundliche W., Erb A., Quarton M., Perraud J. // C. R. Acad. Sci. Paris, 1972. C274, No. 6. P. 627–630.
10. Абдуллаев А.А. // Неорган. материалы, 1980. Т. 16, № 12. С. 2212–2215.
11. Shannon R.D., Calvo C. // Can. J. Chem., 1973. V. 51, No. 2. P. 265–273.
12. Фотиев А.А., Ивакин А.А. Ванадиевые соединения щелочных металлов и условия их образования: Тр. Ин-та химии УФ АН СССР. Свердловск, 1970. Вып. 19. 153 с.

---

*Здесь и далее имеется в виду Power Diffraction File ICPDSD – ICDD PDF2 (Relase 2006); в квадратной скобке приводится номер карточки.

13. Swanson R., Martin G.W. Feigelson R.S. // J. Crystal Growth, 1973. V. 20, No. 4. P. 306.
14. Hawthorne F.C., Calvo C. // J. Sol. St. Chem., 1977. V. 22, No. 4. P. 157–170.
15. Muller Ch., Valmallete J.-C., Soubeyroux J.-C. et al. // J. Sol. St. Chem., 2001.V. 156. P. 379–389.
16. [70–1545] ICDD.
17. Лекомцева Т.В., Гаркушин И.К. // Тез. докл. VII Междунар. конф. «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». Саратов, 2002. С. 105–106.
18. Kohlmuller R., Marton J. // Bull. Soc. chim. France, 1961. No. 4. P. 748–755.
19. Reisman A., Mineo J. // J. Phys. Chem., 1962. V. 66, No. 6. P. 1181–1185.
20. Touboul M., Elfakir A., Quarton M. // Solid State Ionics, 1995. V. 82, No. 1–2. P. 61–65.
21. West A.R., Glasser F.P. // J. Solid State Chem., 1972. V. 4. P. 20–28.
22. Higuchi M., Chuman Y., Rodaira R. // J. Mater. Sci. Let., 2000. V. 20. P. 1655–1656.
23. Kim D.J., Kim J.S., Kim J.N., Jang M.S. // J. Crystal Growth., 2000. V. 217. P. 383–387.
24. Higuchi M., Chuman Y., Kitagava T., Kodaira K. // J. Crystal Growth., 2000. V. 216. P. 322–325.
25. Shannon R.D., Calvo C. // J. Solid State Chem., 1973. V. 6, No. 4. P. 538–549.
26. [24-666] ICDD.
27. Бурмакин Е.И., Аликин В.Н., Степанов Г.К. // Неорган. материалы, 1984. Т. 20, № 2. С. 296–299.
28. Бурмакин Е.И. , Аликин В.Н. // Неорган. материалы, 1987. Т. 23, № 5. С. 816–818.
29. Sakata S., Ueda N., Fujii I., Kawazoe H. // J. Non-Cryst. Solids, 1994. V. 178. P. 98–102.
30. Sakata S., Fujii I. // Jpn. J. Appl. Phys., 1991. V. 30. P. L1489.
31. [38–1247] ICDD.
32. [24-668] ICDD.
33. [24-669] ICDD.
34. Волков В.Л. Фазы внедрения на основе оксидов ванадия. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. 179 с.
35. Mishra K.M., Lal A.K., Haque F.Z. // Sol. St. Ionics, 2004. V. 167. P. 137–146.

1.2. Система $Na_2O–V_2O_5$

В системе при обычных условиях (P_{O_2} = 0.21 атм.) также установлено образование двух групп разных по природе, кристаллической решетке и свойствам соединений – ванадатов и ОВБ натрия. Четыре ванадата – метаванадат $NaVO_3$, поливанадат $Na_5V_3O_{10}$, пированадат $Na_4V_2O_7$ и ортованадат Na_3VO_4 – по стехиометрии соответствуют целочисленным сочетаниям молей ис-

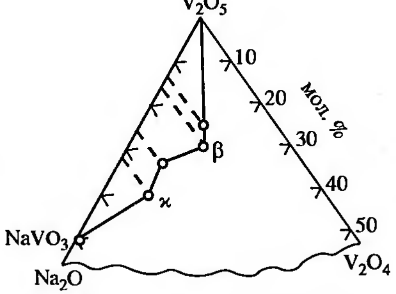


Рис. 4. Фазовый состав продуктов взаимодействия V_2O_5 и $NaVO_3$ при 400 °С в атмосфере воздуха, отнесенный к системе $Na_2O–V_2O_5–VO_2$ [3]

ходных оксидов (Na_2O и V_2O_5), ванадиевые бронзы, представляющие собой, как отмечено выше, твердый раствор внедрения щелочного металла в структуру V_2O_5 и содержащие ванадий в двух степенях окисления [1, 2], соответствуют формулам $Na_xV_2O_5$ (бронза типа β, $0.22 \leq x \leq 0.40$) и $Na_{2+2x}V_6O_{16-y}$ (бронза типа æ, $0.25 \leq x \leq 0.45$, $0 \leq y \leq 0.16$).

На рис. 4 представлена схема фрагмента системы $Na_2O–V_2O_5–VO_2$ [3, 4]. Проекция ломаной линии V_2O_5–β–æ–$NaVO_3$ на сторону V_2O_5–$NaVO_3$ позволяет рассматривать ОВБ как бы образующимися в системе V_2O_5–$NaVO_3$ и не имеющими в своем составе V^{+4}. Помещение ОВБ на диаграмме системы $Na_2O–V_2O_5$, как и на диаграммах систем, включающих эти оксиды, поэтому следует рассматривать как возможное, но условное; для удобства использования принято также обозначение бронз на диаграммах не областями гомогенности, а фиксированными составами $Na_{0.33}V_2O_5$ (бронза типа β) и $Na_{2.5}V_6O_{16}$ (бронза типа æ). Указанные условности часто вводятся также для ОВБ других щелочных металлов.

Необычно ведут себя бронзы в момент плавления. Переход их в жидкое состояние сопровождается полным окислением ванадия V^{+4} за счет поглощения соответствующего количества кислорода из окружающей атмосферы и переходом образцов в систему $Na_2O–V_2O_5$. Этот процесс обратим – кристаллизация расплавленных и окисленных бронз вновь сопровождается высвобождением кислорода, количество которого коррелирует с количеством восстановленного ванадия:

$$6Na_{0.33}V_2O_5(\text{тв}) + 0.5O_2 \leftrightarrow Na_2O{\cdot}6V_2O_5(\text{ж}),$$

$$2Na_{2.5}V_6O_{16}(\text{тв}) + 0.25O_2 \leftrightarrow 2{,}5Na_2O{\cdot}6V_2O_5(\text{ж}).$$

Подавление образования ОВБ, по-видимому, возможно в атмосфере с повышенным давлением кислорода.

В научной литературе иногда приводятся данные по синтезу соединения состава NaV_3O_8, которое по формуле должно принадлежать поливанадату. Однако, как правило, в получен-

ном соединении фиксировался дефицит по кислороду. Многочасовой (~ 600 ч) отжиг [5] на воздухе эквимолярной смеси V_2O_5 и $NaVO_3$ в таблетках при 250...350 °C с использованием горячего прессования привел к получению фазы, в ходе формирования которой выше 320 °C образец терял кислород и превращался в ОВБ натрия состава NaV_3O_{8-x}. Это соединение, обычно записываемое в виде $Na_{2+2x}V_6O_{16-y}$ [4, 6], характеризуется областями гомогенности по натрию и кислороду. Достоверной информации, доказывающей отсутствие в синтезированных соединениях четырехвалентного ванадия, нет, однако, по-видимому, синтез поливанадата состава NaV_3O_8 не исключен, но требует специальных приемов.

Метаванадат $NaVO_3$. Согласно структурным исследованиям [7–13], соединение существует в виде низкотемпературной (β) и высокотемпературной (α) модификации. Метаванадат β-$NaVO_3$, формирующийся в результате обезвоживания дигидрата $NaVO_3 \cdot 2H_2O$, кристаллизуется в орторомбической структуре, a = 14.147, b = 3.6496, c = 5.364 Å, пространственная группа *Pnma* [11]. Структура близка к структуре исходного дигидрата. При 403...405 °C происходит необратимое полиморфное превращение β→α-$NaVO_3$, образуется моноклинная модификация (a = 10.552, b = 9.468, c = 5.878 Å, пространственная группа *C2/c*) с кристаллической решеткой диопсида [9]. Трудность обратного превращения α→β-$NaVO_3$ объясняется различием в координации атомов ванадия и метрик их кристаллических структур.

Имеется единственная информация [14] о том, что при нагревании α-$NaVO_3$ от комнатной температуры в интервале 360...380 °C фиксируется переход сегнетоэлектрической α-фазы в параэлектрическую α′-фазу с немного измененными параметрами решетки.

Метаванадат натрия может быть получен гидрохимическими методами [12, 15], керамическим отжигом [8], а также механохимическим синтезом [16]. Авторы последнего приема отмечают, что механизм образования $NaVO_3$ при механохимическом синтезе совершенно иной, чем при термическом. Описано выращивание монокристаллов α-$NaVO_3$ методами Бриджмена и Чохральского [9, 17]. Порошок α-$NaVO_3$ белого цвета, монокристаллы бесцветны. Подробно [18] исследованы оптико-микроскопические характеристики (в частности угол оптических осей $2V = 70°$, показатели преломления $n_g = 2.000$, $n_m = 1.875$, $n_p = 1.775$, наблюдается отчетливая псевдоабсорбция по схеме $n_g > n_m > n_p$).

Как известно [19, 20], термостимулированное твердофазное взаимодействие между исходными компонентами в системе «натрийсодержащее соединение – V_2O_5» протекает в результате ионно-диффузионного механизма в направлении увеличения содержания натрия в каждом последующем продукте реакции. С этой точки зрения представляется логичным образование метаванадата натрия в подобной смеси как результат взаимодействия ранее образовавшейся ОВБ натрия $Na_{2.5}V_6O_{16}$ с натрийсодержащим компонентом, например с карбонатом натрия, и кислородом воздуха. В результате этого происходит полное окисление ванадия до V^{+5}, перестройка структуры и образование $NaVO_3$:

$$8Na_{2.5}V_6O_{16} + 14Na_2CO_3 + O_2 = 48NaVO_3 + 14CO_2.$$

Спектры собственной люминесценции метаванадата натрия, а также метаванадатов калия, рубидия и цезия описаны в монографии [21]. Яркость свечения соединений возрастает с увеличением атомного номера щелочного металла, достигая максимального значения для $CsVO_3$ и приближаясь к яркости цинк-сульфидных фосфоров. Цвет люминесценции меняется от оранжевого ($NaVO_3$) до зелено-желтого ($CsVO_3$). Активация метаванадатов европием вызывает яркое свечение с наиболее интенсивным максимумом при 615 нм. Свечение европия хорошо стимулируется светом в области 313–360 нм. Процесс возбуждения связан с поглощением энергии возбуждения в решетке метаванадата с последующей передачей энергии активатору.

В Приложении № 4 и 5 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей α-$NaVO_3$ [22] и β-$NaVO_3$ [23].

Ванадат $Na_5V_3O_{10}$. Синтезирован в Институте ХТТ УрО РАН [24]. Получен сплавлением стехиометрической смеси Na_2CO_3 и V_2O_5 и последующим отжигом перетертого плава при 380°C в течение 40 ч. Индивидуальность соединения доказана ИК-спектроскопическим и рентгенофазовым анализами. Дифрактограмма индицирована в орторомбической сингонии с параметрами элементарной ячейки a = 12.38, b = 15.16, c = 19.98 Å. Температура инконгруэнтного плавления 568 °C. В Приложении 6 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей $Na_5V_3O_{10}$ [25].

Пированадат $Na_4V_2O_7$. Доказано существование соединения, кристаллизующегося в моноклинной сингонии, a = 15.376(2), b = 5.7573(5), c = 32.564(2) Å, β = 95.080°, пространственная

группа $C/2c$ [26]. Структура подтверждена на образцах, полученных как при медленном охлаждении от температуры синтеза до комнатной температуры, так и при закалке расплава или нагретого твердофазного образца [24, 26]. В то же время имеются работы [27–29], в которых в основном по результатам ДТА предположено существование двух модификаций $Na_4V_2O_7$ с температурой обратимого фазового перехода в интервале 422…429 °С. Однако, поскольку ни одному из авторов высокотемпературную фазу получить не удалось, вопрос о ее существовании, а также о природе эндоэффекта на ДТА вблизи 420 °С, который отмечают практически все исследователи, остается открытым.

Приводятся два варианта температуры плавления пированадата – 698 [24] и 653 °С [29]. Образцы пированадата натрия гигроскопичны. Результаты оптико-микроскопического исследования $Na_4V_2O_7$ приведены в [18]; показано, в частности, что плоскость оптических осей параллельна (010), а ось n_m перпендикулярна (010). Угол оптических осей $2V = 61°$, показатели преломления $n_g = 1.770$, $n_p = 1.736$, $n_m = 1.745$.

В Приложении 7 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей $Na_4V_2O_7$ [30].

Ортованадат Na_3VO_4. Согласно данным французских ученых [31], существуют низко (β)- и высоко (γ)-температурные модификации соединения. Первая из них (нагрев смеси Na_2O и V_2O_5 при 500 °С в продолжении 15 ч в атмосфере аргона, затем при 450 °С в течение 8 дней) имеет орторомбическую структуру, $a = 7.040(20)$, $b = 12.10(3)$, $c = 5.570(20)$ Å, пространственная группа $Pmnb$, вторая (нагрев той же смеси при 500 °С в течение 15 ч в запаянных ампулах в среде аргона) – кубическую структуру, подобную Na_2CaSiO_4, $a = 7.620(7)$ Å, пространственная группа $P213$.

Превращение обратимое, однако проходящее, по-видимому, со значительными кинетическими затруднениями; так, превращению γ→β-Na_3VO_4 способствует прокаливание при 450 °С в продолжение одной недели [32], хотя эта же группа авторов в другой публикации [33] свидетельствует о необратимом β→γ-переходе, происходящем при температуре 800 °С. Обе модификации сильно гигроскопичны.

Баркером и Хупом [27] изучалось взаимодействие V_2O_5 с Na_2CO_3, NaOH и Na_2O при стехиометрии, соответствующей получению Na_3VO_4, в среде воздуха, аргона и кислорода при разных температурах. Предположено образование четырех модификаций ортованадата, обозначенных авторами как I, II, III и IV формы. Авторы подтверждают существование орторомбической и кубической модификаций, однако предполагают, что полученные другие фазы могут быть результатом потери ими кислорода и частичного восстановления ванадия. Кроме того, эти же авторы считают, что все полученные ими формы Na_3VO_4 при температурах выше 800 °С теряют оксид Na_2O и переходят в пированадат натрия. Однако более правдоподобна информация других авторов [34, 35], приводящих температуру плавления чистого ортованадата равную, соответственно, 1160…1200 и 1100 °С.

Ортованадат натрия и твердые растворы на его основе предложено использовать в качестве стабилизаторов электролитических ванн, работающих с солями никеля, палладия, меди и кобальта [36], для удаления сероводорода из газообразных смесей [37], растворенного кислорода из воды и предотвращения связанной с ним коррозии [38].

В Приложении (№ 8 и 9) приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей β-Na_3VO_4 [39] и γ-Na_3VO_4 [40].

Фазовая диаграмма. Фазовая диаграмма системы Na_2O–V_2O_5 для условий атмосферы воздуха приведена (рис. 5) на основе варианта, опубликованного в [1], с небольшими уточнениями, суть которых обсуждена выше. В качестве натрийсодержащего реагента для приготовления образцов обычно используется карбонат натрия.

Областями гомогенности на диаграмме характеризуются две ОВБ натрия. Полиморфизм отмечен только у метаванадата, поскольку в литературе четкие доказательства полиморфизма и определения температур полиморфных превращений у пиро- и ортованадатов отсутствуют. Минимальная температура появления жидкой фазы, связанная с эвтектической смесью «ОВБ натрия типа æ – метаванадат $NaVO_3$», равна 527 °С, максимальная температура 1285 °С соответствует плавлению Na_3VO_4. Для инертной атмосферы построена диаграмма состояния системы V_2O_5–$NaVO_3$ [3]. При общей однотипности фазовых диаграмм обращает на себя внимание повышение в инертной среде на несколько градусов всех температур – плавления индивидуальных соединений, солидуса, ликвидуса.

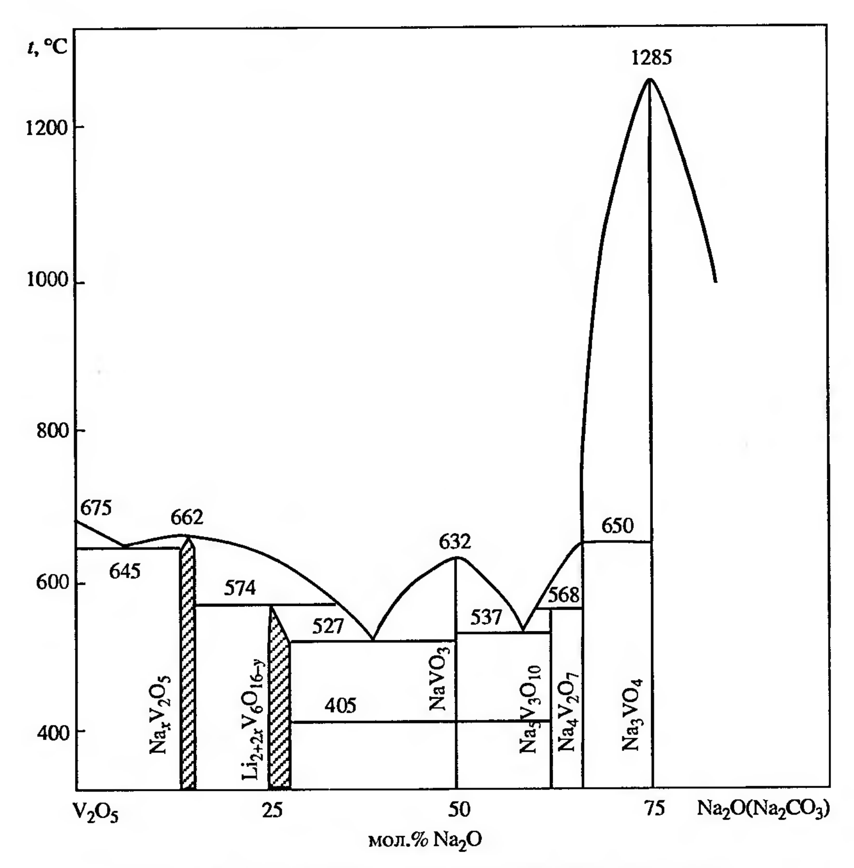


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы $Na_2O(Na_2CO_3)–V_2O_5$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фотиев А.А., Слободин Б.В., Ходос М.Я. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988. 272 с.
2. Волков В.Л., Фотиев А.А., Неуймин А.Д. // Журн. физ. химии, 1970. Т. 44, № 8. С. 2054–2056.
3. Волков В.Л., Фотиев А.А., Валиханова Н.Х., Беляков Ю.М. // Журн. неорган. химии, 1975. Т. 20, № 2. С. 497–500.
4. Фотиев А.А., Волков В.Л., Капусткин В.К. Оксидные ванадиевые бронзы. М.: Наука, 1978. 176 с.
5. Красильников В.Н. Оксосульфатованадаты и химическая природа активного компонента ванадиевых сернокислотных катализаторов: Дис. ... докт. хим. наук. Екатеринбург: Ин-т ХТТ УрО РАН, 2003.

6. Волков В.Л., Головкин Б.Г. // Журн. неорган. химии, 1989. Т. 34, № 12. С. 3124–3127.
7. Hawthorne F.C., Calvo C. // J. Sol. St. Chem., 1977. V. 22. P. 157–170.
8. Erdoes E. // J. Appl. Cristallogr., 1972. V. 5, No. 2. P. 141.
9. Marumo F., Isobe M., Iwai S., Kondo Y. // Acta Crystallogr., 1974. V. B30, No. 6. P. 1628–1630.
10. Ramani K., Shaikh A.M., Reddy B.S., Viswamitra M.A. // Ferroelectrics, 1975. V. 9, No. 1–2. P. 49–56.
11. Kato K., Takayama E. // Acta Crystallogr., 1984. V. B40, No. 2. P. 102–105.
12. Perraud J. // Rev. chim. miner., 1974. V. 11, No. 3. P. 302–326.
13. Shaikh A.M. // Ferroelectrics, 1990. V. 107. P. 219.
14. Shaikh A.M., Viswamitra M.A., Narajanan P.S. // Ferroelectrics, 1978. V. 20, No. 3–4. P. 311–313.
15. Lukacs I., Strusievici C. // Zs. anorg. allg. Chem., 1962. Bd 315. H. 5–6. S. 323–326.
16. Молчанов В.В., Максимов Г.М., Плясова Л.М. и др. // Неорган. материалы, 1993. Т. 29, № 4. С. 555–558.
17. Feigelson R.S., Martin G.W., Johnson B.C. // J. Cryst. Crowth., 1972. No. 13–14. P. 686–692.
18. Фотиев А.А., Ивакин А.А. Ванадиевые соединения щелочных металлов и условия их образования: Тр. Ин-та химии УФ АН СССР. Свердловск, 1970. Вып. 19. 153 с.
19. Фотиев А.А. Кислородные ванадиевые соединения s-элементов и условия их образования: Автореф. ... докт. хим. наук. Свердловск: УПИ им. Кирова, 1970.
20. Слободин Б.В. Фазообразование в ванадатных системах: Автореф. ... докт. хим. наук. Свердловск: Ин-т химии УрО РАН, 1986.
21. Фотиев А.А., Шульгин Б.В., Москвин А.С., Гаврилов Ф.Ф. Ванадиевые кристаллофосфоры. Синтез и свойства. М.: Наука, 1976. 205 с.
22. [78-2266] ICDD.
23. [75-0716] ICDD.
24. Головкин Б.Г., Кристаллов Л.В., Кручинина М.В. // Журн. неорган. химии, 1995. Т. 40, № 3. С. 514–518.
25. [50-0024] ICDD.
26. Kato K., Takayama E. // Acta Crystallogr., 1983. V. C39, No. 11. P. 1480–1482.
27. Barker M.G., Hooper A.J. // J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973. No. 15. P. 1513–1517.
28. Flood H., Sorum H. // Tidsskr. kjemi, bergv. og met., 1943. Bd 5, No. 1. S. 55–59.
29. Слободин Б.В., Фотиев А.А. // Журн. прикл. химии, 1965. Т. 38, № 4. С. 801–806.
30. [76-1462] ICDD.
31. Olazcuaga R., Le Flem G., Hagenmuller P. // Rev. Chim. Miner., 1976. T. 13, No. 1. P. 9–23.
32. Le Flem G., Olazcuaga R., Parant J.-P. et al. // C. R. Acad. Sc. Paris, 1971. V. 273C, No. 20. P. 1358–1361.
33. Le Flem G., Olazcuaga R. // Bull. Soc. Chim. France, 1968. No. 7. P. 2769–2780.

34. Lukacs I., Strusievici C., Liteanu C. // Stud. si cercet chim., 1961. V. 13, No. 2. P. 171–193.
35. Беляев И.Н., Голованова Т.Г. // Журн. неорган. химии, 1962. Т. 17, № 12. С. 2761–2764.
36. Pat. B415113 US, МКИ³ C 23C, Stabilized autocatalytic metal deposition baths / N. Feldstein, J.A. Weiner. Appl. 12.11.73; Publ. 28.01.75. Offic. Gaz. Vol. 930, No. 4.
37. Pat. 2022066 Gr. Brit., МКИ³ B01D 53/34; C01G 31/00. Removal of H_2S using soluble compound of vanadium. Appl. 26.05.73; Publ. 05.12.73.
38. Pat. 3764548 US, МКИ³ C 23F. Oxygen scavenger / D. Radmore. Appl. 13.09.71; Publ. 09.10.73. Offic. Gaz. V. 915, No. 2.
39. [33-1303] ICDD.
40. [32-1199] ICDD.

1.3. Система K_2O–V_2O_5

Система K_2O–V_2O_5, особенно в области V_2O_5–KVO_3, достаточно сложная. Ее многократно изучавшийся фазовый состав, включающий как ванадаты, так и оксидные ванадиевые бронзы калия, не раз корректировался и пополнялся новыми сведениями. Главная особенность этой системы – многочисленность продуктов фазообразования. Вторая особенность – условия образования ОВБ калия (температура, концентрации, парциальное давление кислорода) зачастую находятся в узких интервалах и весьма приближены к обычным комнатным условиям (по температуре и величине P_{O_2}). Неудивительно, что в этой связи при анализе образцов, по исходному составу принадлежащих системе K_2O–V_2O_5, иногда обнаруживают в них дефицит кислорода и наличие четырехвалентного ванадия. Не всегда удается зафиксировать условия установления (в т. ч. кинетические) термодинамической стабильности этих соединений.

Указанное, в свою очередь, приводит к тому, что не все образующиеся в рассматриваемой системе соединения до сих пор выявлены и идентифицированы, а условия существования некоторых из них настолько специфичны и ограниченны, что эти соединения не всегда приводятся на фазовой диаграмме системы K_2O–V_2O_5.

В настоящее время наиболее надежно выявлено и идентифицировано образование на воздухе (P_{O_2} = 0.21) семи ванадатов: $K_2V_8O_{21}$, $K_2V_6O_{16}$, $K_3V_5O_{14}$, KVO_3, $K_5V_3O_{10}$, $K_4V_2O_7$ и K_3VO_4 [1, 2]. Подтверждающие их индивидуальность основные кристаллооптические характеристики приведены в [3].

Октованадат $K_2V_8O_{21}$. Приводятся три метода синтеза соединения: керамический [4] – отжиг стехиометрической смеси

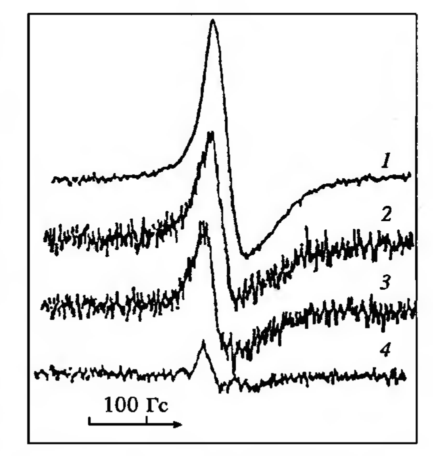


Рис. 6. Спектры ЭПР образца $K_2V_8O_{21}$. t,°C: *1* – 550, *2* – 525, *3* – 500, *4* – 475 [3]

K_2CO_3 и V_2O_5 не выше 450 °С в течение 50 ч; расплавный [5] – медленное охлаждение расплава стехиометрической смеси $KHCO_3$ и V_2O_5; обезвоживание предварительно полученного $K_2V_8O_{21}\cdot 4H_2O$ [6]. Необычно поведение $K_2V_8O_{21}$ при повышении температуры начиная от комнатной. При температурах ≥ 450 °С происходят частичное восстановление ванадия, удаление в окружающую атмосферу соответствующего количества кислорода, перестройка структуры и образование ОВБ калия состава $K_2V_8O_{21-x}$ ($0 < x \le 0{,}2$) ψ-типа. При 528 °С наблюдается перитектическое плавление этого соединения, сопровождаемое полным окислением ванадия; образец после этого состоит из кристаллов V_2O_5 и расплава. В ходе охлаждения расплава реализуются обратные процессы.

Доказательства протекания твердофазной реакции

$$K_2V_8O_{21} \rightarrow K_2V_8O_{21-x} + x/2\ O_2\uparrow$$

получены [3] методами ЭПР-спектроскопии (появление соответствующих резонансных полос (рис. 6)) и микроскопического анализа (изменение показателя преломления образца). Октованадат калия, по-видимому, – единственное на сегодняшний день соединение, которое, будучи твердым, при одном и том же соотношении M^+/V может в условиях воздушной атмосферы в зависимости от температуры формироваться в структуре как ванадата, так и ОВБ калия.

Октованадат $K_2V_8O_{21}$ кристаллизуется [4] в моноклинной структуре, a = 14.9402(2), b = 3.61823(4), c = 14.7827(2) Å, β = 91.072(1)°, пространственная группа $C2/m$. Образовавшаяся на основе октованадата калийная бронза $K_2V_8O_{21-x}$ также имеет моноклинную сингонию, однако пространственная группа иная – $P2_1$ или P_1/m [7]. Окраска растертого порошка $K_2V_8O_{21}$ – темная желто-бурая, а порошка $K_2V_8O_{21-x}$ – бурая, зеленоватая.

В Приложении 10 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей $K_2V_8O_{21}$ [8].

Триванадат KV_3O_8. Наряду с указанной формулой в литературе встречается формула гексаванадата $K_2V_6O_{16}$, структура и параметры которого в основном совпадают с характеристиками KV_3O_8. Несмотря на многочисленность работ, посвященных KV_3O_8 и $K_2V_6O_{16}$, результаты большинства из них идентичны – моноклинная сингония, отсутствие четырехвалентного ванадия и др.

Методы синтеза – гидрохимический (система KVO_3–HNO_3–H_2O, кислотность раствора $Z = n\text{HNO}_3/n\text{KVO}_3 = 0.4$–$0.8$, температура 60…80 °С) [9, 10], термообработка гидратированного осадка [11], керамический способ – отжиг смеси KNO_3 и V_2O_5 при 470…480 °С [12]. Плавится с разложением на $K_2V_8O_{21-x}$ и жидкую фазу при 486 °С. Обратное превращение протекает медленно, требуется многочасовое охлаждение с низкой скоростью для получения заметных количеств триванадата.

Подробные кристаллооптические характеристики KV_3O_8 (а также изоформульных рубидий- и цезийсодержащих соединений) приведены в [3, 12, 13]. Кристаллы обладают пластинчатым строением и желтовато-оранжевой окраской с сильным плеохроизмом по схеме $n_g > n_m > n_p$, где n_g – темно-бурый, n_m – оранжевый, n_p – желтый цвет. Кристаллизуется KV_3O_8 в моноклинной структуре, $a = 4.976(2)$, $b = 8.383(2)$, $c = 7.641(2)$ Å, $\beta = 96.94(3)°$, пространственная группа $C2/m$ (по другим данным, $P2_1/m$) [14–17].

В Приложении 11 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей KV_3O_8 [17].

Пентаванадат $K_3V_5O_{14}$. Предложено [12, 18–20] несколько способов получения соединения: 1) выпаривание разбавленного раствора V_2O_5 и K_2O при 40 °С; 2) подкисление водного раствора KVO_3 уксусной кислотой до pH ~ 6; 3) дегидратация декаванадата $K_6V_{10}O_{28}\cdot 10H_2O$ при 180 °С; 4) твердофазное термостимулированное взаимодействие $V_2O_5 + 3KVO_3$; 5) обработка закристаллизованной эвтектической смеси $KVO_3 + K_3V_5O_{14}$ (40–42 мол.% K_2O) слабо нагретой водой до полного растворения метаванадата, в осадке остаются кристаллы $K_3V_5O_{14}$.

Плавится при 450 °С с разложением на триванадат KV_3O_8 и расплав. Растертый порошок имеет оранжево-красный цвет. Полная кристаллооптическая характеристика (форма кристаллов, плеохроизм, оптическая ориентировка, угол оптических осей, дисперсия, показатели преломления и др.) приведена в [3, 12]. Кристаллизуется [19] в гексагональной сингонии, $a = 8.6899(6)$, $c = 5.0028(6)$ Å, пространственная группа $P31m$.

В Приложении 12 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей $K_3V_5O_{14}$ [21].

Метаванадат KVO_3. Наиболее известный и изученный из ванадатов калия. Используются гидрохимический, термостимулированный твердофазный и расплавный методы получения. Выращивание монокристалла методом Чохральского описано в [22]. Плавится без разложения при 528 °С. Адамс и Флетчер [23] методами вибрационной спектроскопии обнаружили у метаванадата структурный переход при воздействии на образец механического давления в 56 кбар. Новая структура не идентифицирована.

Растертый порошок белого цвета, появление окраски обычно связывается [24] с частичной потерей кислорода при высокотемпературном синтезе соединения. Оптические свойства – форма кристаллов, спайность, оптическая ориентация, показатели преломления приведены в [3, 25]. Кристаллизуется [26] в орторомбической сингонии, $a = 5.176(2)$, $b = 10.794(3)$, $c = 5.680(2)$ Å, пространственная группа $Pbcm$.

При 220…380 °С исследованы пироэлектрические свойства чистого и легированного поликристаллического KVO_3. Установлено, что при температуре 320 °С проявляется отчетливо выраженный пик пироэлектрического тока, что позволяет получить хорошо совпадающую с другими методами определения сегнетоэлектрическую температуру Кюри [27]. Изучена возможность создания аккумуляторов с твердым электролитом из метаванадата KVO_3 с участием присадки Nd_2O_3. На основании изученной системы получен аккумулятор, работающий по схеме СТ (K + + Nd)/KVO_3 : $NdNO_2$, O_2, СТ [28].

В Приложении 13 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей KVO_3 [29].

Ванадат $K_5V_3O_{10}$. Формула соединения (как и у описываемых ниже Rb- и Cs-содержащих аналогов) доказана в [30–32] вместо приводимой ранее близкой по составу формулы $M_{32}V_{18}O_{61}$ [33, 34]. Доказательства получены на основе данных структурного анализа, РФА- и ИК-спектроскопии. Синтез соединения сложный – стехиометрическую смесь K_2CO_3 и V_2O_5 плавят, расплав

выдерживают при 800…850 °C в течение 15–20 мин и быстро охлаждают. Перетертые плавы отжигают с периодической перешихтовкой при 480 °C в течение 15 ч [32].

Особенностью ванадата $K_5V_3O_{10}$ является чрезвычайно высокая гигроскопичность на воздухе, требующая при работе с соединением специальных методик и мер предосторожности. Поэтому завершающий отжиг при 330 °C или выдержка при комнатной температуре даже в эксикаторе не гарантируют получение однофазного ванадата, в нем, как правило, присутствуют примеси продуктов гидролиза, главным образом метаванадата калия.

Температура перитектического разложения 525 °C, ликвидуса (полного плавления) 626 °C. Растертый порошок белого цвета. Кристаллизуется [19, 31] в тетрагональной сингонии, a = = 8.1757(6), c = 18.7313(7) Å, пространственная группа $P4_12_12$.

В Приложении 14 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей $K_5V_3O_{10}$ [35].

Пированадат $K_4V_2O_7$. Синтезируется термообработкой смеси K_2CO_3 и V_2O_5 при температурах 500…800 °C в течение нескольких часов. Сильно гигроскопичен. В связи с этим приводимые в научной литературе сведения о термическом поведении и о структуре пированадата ограниченны, зачастую противоречивы и невоспроизводимы. Наиболее корректный, по нашему мнению, синтез безводного пированадата, выполненный в МГУ [36, 37], проходит в две стадии. Первая – смесь $2K_2CO_3 + V_2O_5$ термообрабатывается при 800 °C на воздухе в течение 10 ч, вторая – термообработка при 700 °C в вакууме 10^{-3} атм, продолжительность – до окончания газовыделения. Для проведения фазового и структурного анализа образец запаивали в кварцевый капилляр диаметром 0.3 мм, рентгеновскую съемку вели при 20 °C. Установлено, что безводный $K_4V_2O_7$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, a = 10.222(1), b = 6.2309(8), c = 7.262(1) Å, β = = 101.31(1)°, пространственная группа $C2/m$ [36]. Растертый порошок синеватой окраски, показатели преломления, дисперсия и угол оптических осей кристаллов $K_4V_2O_7$ описаны в [3]. Здесь же отмечена их аномальная сине-фиолетовая окраска.

При 740 °C (высокотемпературный РФА в камере Гинье–Ленне) $K_4V_2O_7$ претерпевает обратимый фазовый переход [33, 36]. Рентгенограмма высокотемпературной модификации проиндицирована в гексагональной сингонии с параметрами

ячейки a = 6.169(4), c = 15.792(8) Å, хотя авторы работы [36] не считают результаты индицирования однозначными.

Пированадат быстро реагирует с влагой воздуха, образуя дигидрат $K_4V_2O_7{\cdot}H_2O$ [36], который, в свою очередь, в течение нескольких дней распадается по реакции

$$K_4V_2O_7{\cdot}H_2O = KVO_3 + KOH + H_2O.$$

Авторы приводят также схему дегидратации дигидрата пированадата при термообработке образца.

В Приложении 15 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей пированадата калия [37].

Ортованадат K_3VO_4. Предположено [24], что при термостимулированном синтезе в зависимости от его способа и условий, а также от степени заполненности кислородной подрешетки ортованадат калия принимает одну из трех структурных форм, обозначенных авторами как I, III и IV формы.

I. Получение: $5K_2O + V_2O_3 = K_3VO_4 + K$, 260 °C, вакуум; кислородная подрешетка заполнена полностью; максимальное по интенсивности значение d на рентгенограмме = 2.58 Å [38];

IV. Отжиг K_3VO_4 в кислороде, затем – в токе аргона (800 °C, 2 ч); в решетке – максимальный дефицит по кислороду; наибольшее по интенсивности значение d на рентгенограмме = 2.93 Å [39]; кубическая структура;

III. Содержание кислорода среднее между I и IV; максимальное по интенсивности значение d на рентгенограмме – 2.83 Å [40].

Доказано [41] существование двух полиморфных форм ортованадата – низкотемпературного β-K_3VO_4, кристаллизующегося в тетрагональной сингонии, a = 5.93, c = 8.11 Å, пространственная группа $I\bar{4}2m$, и высокотемпературного γ-K_3VO_4, характеризующегося кубической структурой, a = 8.304 Å, пространственная группа $P2_13$. Исследуемые образцы получены отжигом смеси оксидов K_2O и V_2O_5 в запаянных золотых ампулах по 15 ч при 350 и 650 °C (γ-фаза) и отжигом γ-фазы при 180 °C в течение недели (β-фаза). Полиморфное превращение γ→β-K_3VO_4 обратимое, но проходит с большими кинетическими затруднениями.

Порошок K_3VO_4 белого цвета с голубоватым оттенком, сильно гигроскопичен. Показатель преломления кристаллов равен 1.640 [25].

В Приложении (№ 16 и 17) приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний (d и 2Θ) и отно-

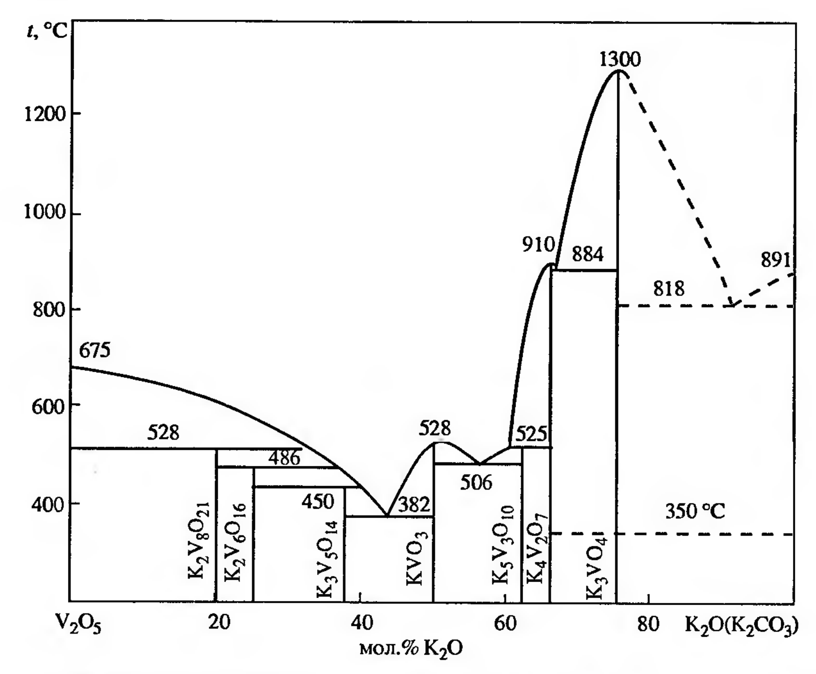


Рис. 7. Фазовая диаграмма системы $K_2O(K_2CO_3)$–V_2O_5 (атмосфера воздуха)

сительных интенсивностей (*I*) соответственно низкотемпературной (β-форма) [42] и высокотемпературной (γ-форма) [43] модификаций K_3VO_4.

Фазовая диаграмма. Фазовая диаграмма системы K_2O–V_2O_5 для условий атмосферы воздуха (P_{O_2} = 0.21 атм) приведена (рис. 7) на основе варианта, опубликованного в [1], с небольшими уточнениями, суть которых обсуждена выше. Учтены также данные Гольцберга с соавт. [33], которые в интервале 75–100 мол.% K_2O экспериментально определили координаты ветвей ликвидуса и солидуса для квазибинарной системы K_3VO_4–K_2CO_3. В указанной системе (см. рис. 7, штриховые линии) реализуется простая эвтектика, температура солидуса – 818 °С, эвтектическая точка соответствует ~ 92 мол.% K_2CO_3. Минимальная температура появления в системе жидкой фазы, связанная с эвтектической смесью «пентаванадат $K_3V_5O_{14}$ – метаванадат KVO_3», равна 382 °С, максимальная температура 1300 °С соответствует плавлению K_3VO_4.

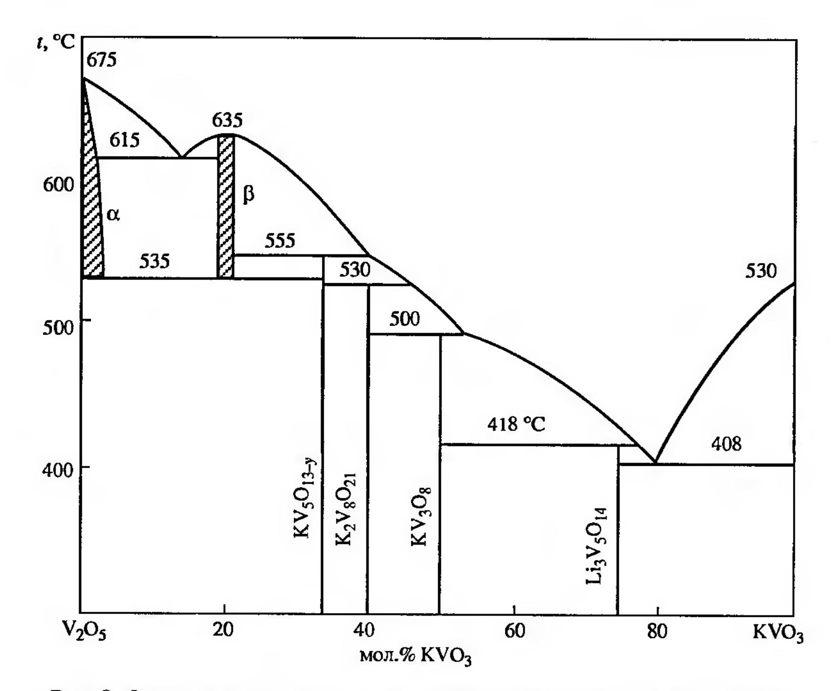


Рис. 8. Фазовая диаграмма системы KVO_3–V_2O_5 (инертная атмосфера, $P_{O_2} = 10^{-5}$ атм) [44]

Диаграмма фазовых превращений системы KVO_3–V_2O_5 для инертной атмосферы с $P_{O_2} = 10^{-5}$ атм приведена на рис. 8 [44]. В сравнении с диаграммой, снятой на воздухе, обращают на себя внимание появление трех новых соединений (KV_5O_{13-y}, $K_xV_2O_5$ (фаза α, $0 < x \le 0.002$) и $K_xV_2O_5$ (фаза β, $0.19 \le x \le 0.27$)) и повсеместное повышение температур солидуса и ликвидуса как следствие увеличения в этих условиях восстановительных тенденций у ванадия и склонности к формированию новых структур. Наличие дефицита кислорода в нескольких соединениях свидетельствует о том, что в данных условиях система KVO_3–V_2O_5 корректно может быть представлена только с помощью диаграммы системы K_2O–V_2O_5–VO_2.

Сопоставление фазовых диаграмм системы K_2O–V_2O_5, построенных при двух упомянутых выше различающихся значениях P_{O_2} окружающей среды, свидетельствует о том, что в широком экспериментально достижимом интервале парциальных давлений кислорода возможны и другие трансформации системы и фазовой диаграммы в частности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фотиев А.А., Слободин Б.В., Ходос М.Я. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988. 272 с.
2. Красильников В.Н. Оксосульфатованадаты и химическая природа активного компонента ванадиевых сернокислотных катализаторов: Автореф. ... докт. хим. наук. Екатеринбург: Ин-т ХТТ УрО РАН, 2003.
3. Красильников В.Н., Глазырин М.П., Ивакин А.А. и др. // Журн. неорган. химии, 1983. Т. 28, № 3. С. 739–742.
4. Tyutyunnik A.P., Zubkov B.G., Krasil'nikov V.N. et al. // Solid State Sci., 2005. V. 7. P. 37–43.
5. Kato A., Mochida J., Seiyama T. // Anal. Chim. Acta, 1971. V. 54, No. 1. P. 168–170.
6. Бектуров А.Б., Ильясова А.К., Гескина Р.А. // Журн. неорган. химии, 1962. Т. 7, № 9. С. 2134–2139.
7. Pouchard M. // Bull. Soc. chim. France, 1967. No. 11. P. 4271–4275.
8. [55-517] ICDD.
9. Kelmers A.D. // J. Inorg. Nucl. Chem., 1961. V. 21. P. 45.
10. Ulicka L. // Proc. 10th Conf. Coord. Chem. Smolenice–Bratislava, 4–7 June, 1985. S. 1., s. a., P. 433–438.
11. Kera Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn., 1984. V. 57, No. 6. P. 1478–1482.
12. Глазырин М.П., Фотиев А.А. // Журн. физ. химии, 1968. Т. 42, № 10. С. 2435–2438.
13. Фотиев А.А., Ивакин А.А. Ванадиевые соединения щелочных металлов и условия их образования: Тр. Ин-та химии УФ АН СССР. Свердловск, 1970. Вып. 19. 153 с.
14. Block S. // Nature, 1960. V. 186. P. 540–541.
15. Evans H., Block S. // Inorg. Chem., 1966. V. 5, No. 10. P. 1808–1814.
16. Oka Y., Yao T. // Mater. Res. Bull., 1997. V. 32. P. 1201.
17. [73-1483] ICDD.
18. Bystrom A.M., Evans H.T. // Acta Chem. Scand., 1959. V. 13, No. 2. P. 377–378.
19. Evans H.T., Brusewitz A.M. // Acta Chem. Scand., 1994. V. 48. P. 533.
20. Zurkova L., Sucha V., Vargova C., Corba J. // Collect. Czech. Chem. Commun., 1974. V. 39, No. 2. P. 387–390.
21. [82-1154] ICDD.
22. Feigelson R.S., Martin G.W., Johnson B.C. // J. Cryst. Crowth., 1972. No. 13–14. P. 686–692.
23. Adams D.M., Fletcher P.A. // Spectrochemica Acta, 1988. V. 44A, No. 2. P. 233–240.
24. Barker M.G., Hooper A.J. // J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973. No. 15. P. 2614–2617.
25. Глазырин М.П., Фотиев А.А. // Кристаллография, 1964. Т. 9, № 4. С. 506–510.
26. Hawthorne F.C., Calvo C. // J. Sol. St. Chem., 1977. V. 22. P. 157–170.
27. Kashid A.P., Patil V.V., Chavan S.H. // Bull. Mater. Sci., 1989. V. 12, No. 1. P. 57–62.
28. Patil R.T., Patil N.B., Kashid A.P., Chavan S.H. // Electrochim acta, 1992. V. 37, No. 6. P. 1143–1145.
29. [70-677] ICDD.

30. Touboul M., Ganne M., Cuche C., Tournoux M. // Zs. Anorg. Allg. Chem., 1974. Bd 410, H. 1. S. 1–8.
31. Kato K., Takayama-Muromachi E. // Acta Cryst., 1985. V. C41, No. 5. P. 647–649.
32. Кристаллов Л.В., Головкин Б.Г. // Журн. неорган. химии, 1995. Т. 40, № 3. С. 381–383.
33. Holtzberg F., Reisman A., Berry M., Berkenblit M. // J. Am. Chem. Soc., 1956. V. 78, No. 8. P. 1536–1540.
34. Беляев И.Н., Голованова Т.Г. // Журн. неорган. химии, 1964. Т. 9, № 1. С. 228–230.
35. [77-1454] ICDD.
36. Черная В.В., Шпанченко Р.В., Великодный Ю.А. и др. // Журн. неорган. химии, 2006. Т. 51, № 5. С. 845–850.
37. [52-1580] ICDD.
38. [27-0846] ICDD.
39. [27-0455] ICDD.
40. [30-1012] ICDD.
41. Olazcuaga R., Reau J.-M., Le Flem G., Hagenmuller P. // Zs. Anorg. Allg. Chem., 1975. Bd 412. S. 271–280.
42. [70-1695] ICDD.
43. [31-429] ICDD.
44. Волков В.Л. Фазы внедрения на основе оксидов ванадия. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. 179 с.

1.4. Система Rb_2O–V_2O_5

Системе присущи многие особенности, отмеченные для системы K_2O–V_2O_5. В концентрационной области, близкой к V_2O_5, за счет частичного восстановления ванадия создаются благоприятные условия для образования в твердой фазе ОВБ рубидия. К настоящему времени наиболее надежно идентифицировано образование при P_{O_2} = 0.21 атм одной ванадиевой бронзы $Rb_2V_8O_{21-x}$ (условия синтеза, свойства и температура перитектического плавления (498 °C) приведены в [1]) и семи ванадатов рубидия: RbV_3O_8, $Rb_2V_4O_{11}$, $Rb_3V_5O_{14}$, $RbVO_3$, $Rb_5V_3O_{10}$, $Rb_4V_2O_7$ и Rb_3VO_4 [2, 3]. Сосуществование ванадатов рубидия, образующихся в системе Rb_2O–V_2O_5, и оксидной ванадиевой бронзы рубидия, характерной для системы Rb_2O–V_2O_5–VO_2, иллюстрирует трехкомпонентная диаграмма фазовых равновесий (рис. 9) [4].

Триванадат RbV_3O_8. Среди многих описанных способов синтеза триванадата отметим следующие [5–7]: 1. Быстрое закаливание соответствующего по стехиометрии расплава смеси Rb_2CO_3 и V_2O_5; 2. Прокаливание осадка, полученного взаимодействием NH_4VO_4 с водным раствором Rb_2CO_3, при температурах 400 (12 ч) и 600 °C (62 ч) и закалка его в ледяной воде; 3. Термо-

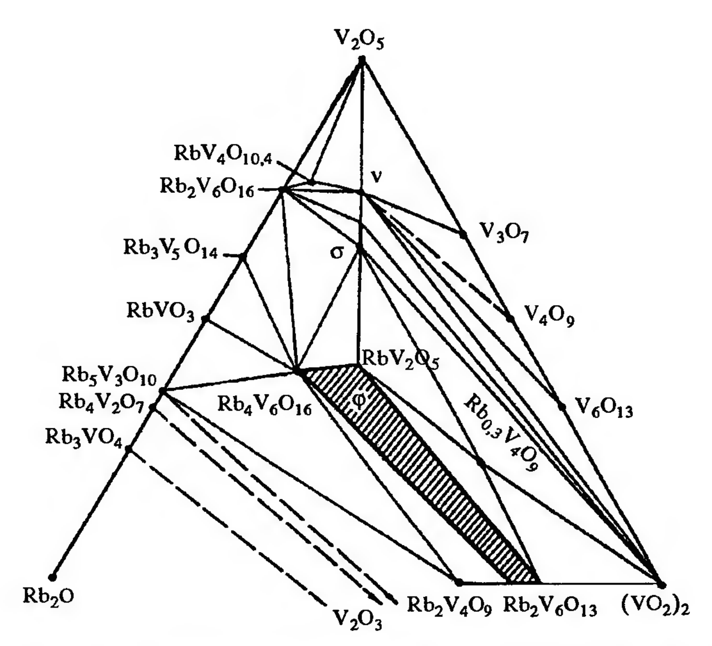


Рис. 9. Диаграмма фазовых равновесий системы $Rb_2O–V_2O_5–VO_2$ в субсолидусной области [4]

обработка смеси $RbNO_3 + V_2O_5$ (355 °C) → RbV_3O_8 (первичный продукт взаимодействия); 4. Получение осадка при подкислении водного раствора $RbVO_3$ при температуре 85 °С.

Ванадат плавится, как установлено методами ДТА и термооптики [8, 9], без разложения при 510 °С, однако имеются наблюдения, что при его плавлении появляются черные кристаллы ванадата $Rb_2V_8O_{21}$ [10, 11] или ОВБ состава $Rb_2V_8O_{21-x}$ [2].

Мелкорастертый порошок RbV_3O_8 имеет ярко-желтую окраску. Оптические свойства ванадата (как и других ванадатов рубидия) описаны в [1, 12]. Соединение кристаллизуется [5, 13] в моноклинной сингонии, a = 4.9864(8), b = 8.442(1), c = 7.8621(7) Å, β = 96.0764(9)°, пространственная группа $P2_1/m$. В Приложении 18 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей RbV_3O_8 [14].

Тетраванадат $Rb_2V_4O_{11}$. Синтез соединения осуществляется плавлением стехиометрических смесей $RbNO_3 + V_2O_5$ или $RbVO_3 + V_2O_5$, медленным охлаждением расплава в печи до 650 °С и последующей закалкой образца до 20 °С в токе воздуха [6]. Другой способ – закалка подобных расплавов сразу до комнатной температуры [3, 15]. Отмечено [10], что ванадат $Rb_2V_4O_{11}$ формируется также при твердофазной термообработке смеси ванадатов RbV_3O_8 и $RbVO_3$. Сопоставление цвета порошка состава $Rb_2V_4O_{11}$, его дифрактограммы и ИК-спектра [3,15] с аналогичными свойствами тетраванадата церия позволило авторам исследования [6] прийти к выводу об индивидуальности $Rb_2V_4O_{11}$ и о его изоструктурности с $Cs_2V_4O_{11}$.

Отжиг $Rb_2V_4O_{11}$ при 320...350 °С приводит к твердофазному распаду соединения по уравнению $4Rb_2V_4O_{11} = RbV_3O_8 + 2Rb_3V_5O_{14}$. Это свидетельствует о том, что рассматриваемый ванадат, по аналогии с $Cs_2V_4O_{11}$, стабилен в ограниченном температурном интервале, границы которого экспериментально не установлены.

Цвет растертого порошка зеленовато-желтый, оптико-микроскопические свойства соединения перечислены в [3, 15]. Параметры элементарной ячейки соединения, вычисленные [3,15] исходя из его аналогии с $Cs_2V_4O_{11}$ для орторомбической сингонии, имеют значения a = 5.640, b = 9.407, c = 4,938 Å. Отсутствие этого ванадата на опубликованных фазовых диаграммах системы $Rb_2O–V_2O_5$ объясняется скудной информацией о соединении, главным образом неопределенностью условий его термической стабильности. Однако сам факт формирования структуры ванадата $Rb_2V_4O_{11}$, по-видимому, можно считать очевидным.

В Приложении 19 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей $Rb_2V_4O_{11}$ [16].

Пентаванадат $Rb_3V_5O_{14}$. Описано несколько приемов синтеза соединения, среди них [17]: 1. Осаждение за счет гетерогенной реакции раствора V_2O_5 в 96 %-м EtOH с твердым порошком метаванадата рубидия. Температура раствора 40 °С, продолжительность взаимодействия 24 ч; 2. Термическое разложение гидрата додекаванадата $Rb_6V_{10}O_{28}·8H_2O$. Удаление кристаллизационной воды происходит ступенчато; 3. Формирование пентаванадата при твердофазной термостимулированной реакции $6RbNO_3 + 5V_2O_5$.

Ванадат перитектически плавится с образованием RbV_3O_8 и расплава, закристаллизованный плав которого включает $RbVO_3$. Температура перитектики приводится разная – 300 [17], 390 [18], 412 °С (данные Mutkova, цит. по [17]). Ванадат хорошо растворим в воде, поэтому возможна его водная перекристаллизация. Исходя из экспериментально определенной теплоты растворе-

ния в растворе соляной кислоты при 298 K установлена [19] стандартная энтропия образования ванадата из оксидов ΔH^0_{298} = = –730.6±1.6 кДж/моль.

Растертый порошок $Rb_3V_5O_{14}$ имеет оранжево-красную окраску, кристаллооптические свойства [12], в основном совпадающие со свойствами $K_3V_5O_{14}$, характеризуются показателями преломления $n_g = 2.48$, $n_p = 1.732$.

Структура соединения не изучена. По мнению авторов [17], соединение кристаллизуется в гексагональной структуре. Сопоставление оптических свойств и ИК-спектров, приведенных в [1, 12], и рентгенографических характеристик (*d*/*I*), опубликованных в [1, 17, 19], с аналогичными данными $K_3V_5O_{14}$ также приводит к выводу о возможной изоструктурности калий- и рубидийсодержащих пентаванадатов.

В Приложении 20 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей $Rb_3V_5O_{14}$ [20].

Метаванадат $RbVO_3$. Простые и распространенные способы синтеза ванадата связаны с твердофазным отжигом смеси $2RbCO_3$+ + V_2O_5 и с плавлением той же смеси с последующим медленным охлаждением. Конгруэнтное плавление соединения зафиксировано при 560 (метод ДТА, [8]) и 565…570 °С (метод термооптики [9, 18]). На основании результатов этих же методов предположено полиморфное превращение (518…520 °С), однако структура высокотемпературной модификации, какие-либо ее характеристики, а также характер полиморфного превращения не установлены.

Методом вибрационной спектроскопии [21] обнаружен еще один структурный переход при воздействии на образец механического давления в 53 кбар, однако новая структура также не идентифицирована.

Оптические свойства и ИК-спектр подробно охарактеризованы в [1, 22]. Порошок метаванадата белого цвета, под микроскопом бесцветный; гигроскопичен. Структура орторомбическая, параметры решетки $a = 5.261(1)$, $b = 11.425(2)$, $c = 5.715(1)$ Å, пространственная группа *Pbcm* [23]. В Приложении 21 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний (d и 2Θ) и относительных интенсивностей (I) $RbVO_3$ [24].

Метаванадат рубидия (как и $CsVO_3$) предложено [25] использовать в качестве катализатора окисления.

Ванадат $Rb_5V_3O_{10}$. Впервые соединение указанного состава синтезировано и описано авторами [26]. (Это пока единственная

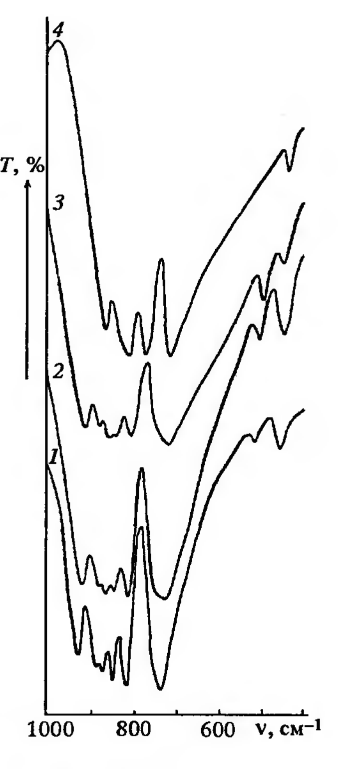


Рис. 10. ИК-спектры:
1 – $K_5V_3O_{10}$, *2* – $Rb_5V_3O_{10}$, *3* – $Cs_5V_3O_{10}$, *4* – $Tl_5V_3O_{10}$ [26]

публикация, посвященная данному ванадату). На основе данных РФА, ДТА, термооптики и ИК-спектров, а также имея в виду строго доказанные другими исследователями структуру и формулу соединения $K_5V_3O_{10}$ (взамен формулы $K_{32}V_{18}O_{61}$), цитируемые авторы предположили существование ванадата $Rb_5V_3O_{10}$, ранее представляемого [2, 8] как ванадат состава $Rb_{32}V_{18}O_{61}$. Кроме того, в [26] сделано предположение об изоструктурности всех ванадатов состава $M_5V_3O_{10}$, M = K, Rb, Cs, Tl, и об отсутствии изоформульных ванадатов $M_{32}V_{18}O_{61}$. На рис. 10 приведены ИК-спектры четырех ванадатов $M_5V_3O_{10}$, подтверждающие, по мнению авторов, это предположение.

Предложенные методы синтеза $Rb_5V_3O_{10}$ аналогичны методам синтеза рассмотренного выше ванадата калия $K_5V_3O_{10}$. Температура перитектического плавления 490 °С, ликвидуса (полного плавления) 662 °С. Полиморфизм при 662 °С, приписываемый составу $Rb_{32}V_{18}O_{61}$ [2, 8], не подтвержден.

Свойства соединения близки свойствам, отнесенным авторами [1] к соединению $Rb_{32}V_{18}O_{61}$. Порошок ванадата $Rb_5V_3O_{10}$ белый, под микроскопом бесцветный, сильно гигроскопичен. Кристаллизуется в тетрагональной сингонии: $a = 8.39(1)$, $c = 19.30(2)$ Å, $z = 4$, $\rho_{рент} = 3.62$ г/см^3, пространственная группа $P4_12_12$ [27]. В Приложении 22 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей $Rb_5V_3O_{10}$ [27].

Пированадат $Rb_4V_2O_7$. Из-за сильной гигроскопичности сведения о соединении весьма ограниченны. Полученные длительным отжигом в смеси карбоната рубидия и оксида ванадия кристаллы пированадата [12] под микроскопом бесцветны (перетертый порошок белого цвета) и имеют показатели преломления

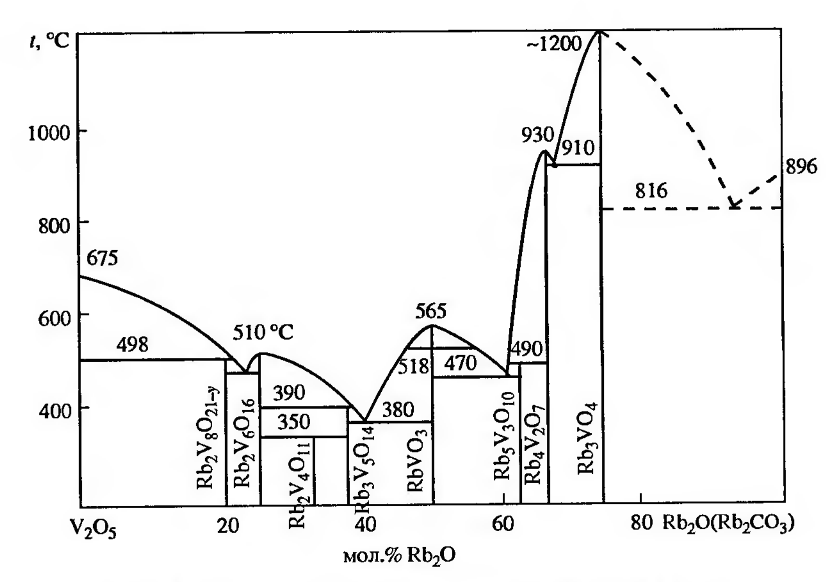


Рис. 11. Фазовая диаграмма системы $Rb_2O(Rb_2CO_3)$–V_2O_5

n_g = 1.735, n_m = 1.728 и n_p = 1.712. Температуры полиморфного превращения и конгруэнтного плавления $Rb_4V_2O_7$, по мнению авторов [2], соответствуют 706 и 930 °С. Однако какие-либо структурные исследования соединения, а также доказательства полиморфизма отсутствуют.

Из двух опубликованных в научной литературе зависимостей I/d для пированадата рубидия [1, 28] в Приложении 23 приведены значения из последнего источника.

Ортованадат Rb_3VO_4. Соединение на воздухе гигроскопично. Показатель преломления кристалла n = 1.610 [12]. Температура плавления без разложения определена [2] при 1200 °С. Структура не установлена. В Приложении 24 даны значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей Rb_3VO_4 [29].

Фазовая диаграмма. Приводимая на рис. 11 равновесная фазовая диаграмма системы Rb_2O–V_2O_5, справедливая для P_{O_2} = = 0.21, построена нами на основании опубликованных ранее диаграмм [1, 2, 8], скорректированных исходя из приведенной выше информации о соединениях, характерных для системы, и об их термическом поведении.

Из-за сложности и многообразия фазообразования в этой системе, которые не исчерпываются цитируемыми исследования-

ми, большого числа исследователей и исследовательских групп, в разное время, разными методами и на разном уровне изучавших отдельные соединения и фрагменты системы, получавших порой противоречивые и несогласованные результаты, а также формулировавших порой недоказанные выводы, – из-за всех этих факторов рассматриваемую диаграмму вряд ли можно считать исчерпывающей и окончательной.

Отметим некоторые особенности диаграммы.

– Фазовый состав и термическое поведение образующихся соединений зависят, как уже говорилось, от температуры исследования, парциального давления кислорода в окружающей атмосфере и от других факторов, а также сильно осложняются гигроскопичностью некоторых соединений.
– Хотя диаграмма подразумевает наличие в продуктах взаимодействия присутствие лишь пятивалентного ванадия, в этой системе, подобно другим системам M_2O–V_2O_5, образуются и находятся в равновесии при некоторых условиях ОВБ рубидия.
– Из нескольких предпологаемых полиморфных превращений на диаграмме отмечено лишь одно – доказанное термооптическим методом превращение метаванадата $RbVO_3$.
– Исходным рубидийсодержащим компонентом при изучении системы был карбонат рубидия. Поэтому область диаграммы более 75 % Rb_2O представлена эвтектикой Rb_3VO_4–Rb_2CO_3 (816 °С) и распадом Rb_2CO_3 (896 °С), данные о которых приведены в статье [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фотиев А.А., Ивакин А.А. Ванадиевые соединения щелочных металлов и условия их образования: Тр. Ин-та химии УФ АН СССР. Свердловск, 1970. Вып. 19. 153 с.
2. Фотиев А.А., Слободин Б.В., Ходос М.Я. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988. 272 с.
3. Красильников В.Н. Оксосульфатованадаты и химическая природа активного компонента ванадиевых сернокислотных катализаторов: Автореф.... докт. хим. наук. Ин-т ХТТ УрО РАН. Екатеринбург, 2003.
4. Фотиев А.А., Сурат Л.Л. // Журн. неорган. химии, 1979. Т. 24, № 5. С.1319–1322.
5. Kera Y. // J. Solid State Chem., 1984. V. 51, No. 2. P. 205–211.
6. Zurkova L., Sucha V., Gaplovska K. // J. Term. Anal., 1981. V. 20, No. 1. P. 17–21.
7. Kelmers A.D. // J. Inorgan. Nucl. Chem., 1961. V. 21, No. 1/2. P. 45–48.
8. Беляев И.Н., Голованова Т.Г. // Изв. вузов. Цветная металлургия, 1964. № 4. С. 117–120.

9. Глазырин М.П., Фотиев А.А. // Журн. физ. химии, 1967. Т. 41, № 2. С. 479–482
10. Gaplovska K., Zurkova L. // J. Term. Anal., 1981. V. 20, No. 2. P. 463–469.
11. Garbe C., Range K. // Zs. Kristallogr., 1981. Bd 156, No. 1/2. S. 43.
12. Красильников В.Н., Глазырин М.П., Ивакин А.И. и др. // Журн. неорган. химии, 1983. Т. 28, № 3. С. 739–743.
13. Oka Y., Yao T., Yamomoto N. // Mater. Res. Bull., 1997. V. 32. P. 1201.
14. [86-2496] ICDD.
15. Красильников В.Н. Оксосульфатованадаты и химическая природа активного компонента ванадиевых сернокислотных катализаторов: Дис. ... докт. хим. наук. Екатеринбург: Ин-т ХТТ УрО РАН, 2003.
16. [00-055-0084] ICDD.
17. Gaplovska K., Zurkova L. // Acta fac. rerum nature. Univ. Comen. Chim., 1982. V. 30. P. 45 (цит. по РЖХ 1983 8В9).
18. Фотиев А.А., Глазырин М.П., Волков В.Л. и др. Исследования кислородных ванадиевых соединений: Тр. Ин-та химии УФ АН СССР. Свердловск, 1970. Вып. 22. 124 с.
19. Ходос М.Я., Красильников В.Н., Фотиев А.А. // Неорган. материалы, 1982. Т. 18, № 8. С. 1346–1348.
20. [36-1214] ICDD.
21. Adams D.M., Fletcher P.A. // Spectrochemica Acta, 1988. V. 44A, No. 2. P. 233–240.
22. Глазырин М.П. // Кристалография, 1965. Т. 10, № 5. С. 761–764.
23. Hawthorne F.C., Calvo C. // J. Sol. St. Chem., 1977. V. 22. P. 157–170.
24. [70-0679] ICDD.
25. Pat. 1413535 Gr. Brit., МКИ³ CO1B 17/00. Process for removing sulphur oxides from waste gases / K.K. Kogyo. Appl. 03.10.72; Publ. 12.10.75. Abridments. V. 10, No. 4520.
26. Кристаллов Л.В., Головкин Б.Г. // Журн. неорган. химии, 1995. Т. 40, № 3. С. 381–383.
27. [50-0026] ICDD.
28. [36-1212] ICDD.
29. [28-980] ICDD.

1.5. Система $Cs_2O–V_2O_5$

Система во многом схожа с системой $Rb_2O–V_2O_5$. Это касается фазового состава, природы и свойств образующихся соединений, их термического поведения, значительной гигроскопичности ванадатов, содержащих ≥ 50 мол.% Cs_2O, и др. В системе наряду с ванадатами цезия CsV_3O_8, $Cs_2V_4O_{11}$, $CsVO_3$, $Cs_5V_3O_{10}$, $Cs_4V_2O_7$ и Cs_3VO_4 [1] в атмосфере воздуха образуется ОВБ цезия состава $Cs_2V_8O_{21-x}$, характеристики которой приведены в [2]. Диаграмма фазовых соотношений системы $Cs_2O–V_2O_5–VO_2$, иллюстрирующая сосуществование в системе $Cs_2O–V_2O_5$ ОВБ и ванадатов цезия, опубликована в [3].

Авторами [4] комплексным анализом (химическим, РФА, ИК-спектроскопией, термогравиметрией) показана последовательность фазообразования в твердофазной смеси $CsNO_3$ и V_2O_5 при их молярном соотношении 6:5 в ходе повышения температуры со скоростью 5 град/мин:

$$\left.\begin{matrix} CsNO_3 \\ V_2O_5 \end{matrix}\right| \xrightarrow{300\ °C} CsV_3O_8 \xrightarrow{420\ °C} Cs_2V_4O_{11} \xrightarrow{520\ °C} CsVO_3.$$

Наличие V^{+4} в продуктах взаимодействия при этом не обнаружено.

Методом калориметрии по теплоте растворения определены [5] величины стандартных энтальпий образования ванадатов цезия CsV_3O_8, $Cs_2V_4O_{11}$, $CsVO_3$ и $Cs_4V_2O_7$. Энтальпия образования Cs_3VO_4 оценена методом Матвеева. В [6] обсуждены каталитические свойства ванадатов цезия на примере разложения EtOH, а в [7] описано получение катализатора на основе $CsVO_3$ и $Cs_4V_2O_7$, используемого для низкотемпературного горения углеродного топлива.

Триванадат CsV_3O_8. Методы получения: твердофазное взаимодействие V_2O_5 с кислородсодержащими солями цезия; медленная кристаллизация расплава упомянутых выше смесей; термическое разложение гидродекаванадата $Cs_4H_2V_{10}O_{28}·5H_2O$, приводящее к образованию смеси CsV_3O_8 и $Cs_2V_4O_{11}$ [8]. Предложено также добавление к 1М раствору $CsVO_3$ при нагревании сначала перекиси водорода, затем кислоты; осаждение безводных желто-оранжевых кристаллов из перемешиваемого 10–15 ч при t = 85 °С раствора.

Триванадат кристаллизуется в моноклинной сингонии: a = 5.0029(5), $в$ = 8.5438(4), c = 8.2021(6) Å, β = 95.561(7), пространственная группа $P21/m$ [9–11]. В Приложении 25 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей CsV_3O_8 [12].

Тетраванадат $Cs_2V_4O_{11}$. Синтез: 1. Твердофазный отжиг при 420 °С смеси $CsNO_3$ и V_2O_5 [4]; 2. Плавление смеси порошков V_2O_5 и небольшого избытка $CsVO_3$ или Cs_2CO_3 (~ 40 мол.%) с последующей обработкой растертого плава разбавленным раствором аммиака для удаления более растворимого $CsVO_3$ [1, 5]; 3. Обработка порошков $NaVO_3$ и $CsVO_3$ соответственно водными растворами CsH_2AsO_4 и уксусной кислоты [13]:

$4NaVO_3 + 2CsH_2AsO_4 = Cs_2V_4O_{11} + 2NaH_2AsO_4 + H_2O$, интервал pH = 6.1–7.5;

$4CsVO_3 + 2CH_2COOH = Cs_2V_4O_{11} + 2Cs(CH_2COO) + H_2O$, широкий интервал концентраций уксусной кислоты;

4. Гидротермальная обработка системы $CsVO_3–VO(OH)_2$ (запаянная трубка, автоклав, 280 °С, 30 ч), позволяющая получить желтые монокристаллы ванадата [14].

Температурный интервал существования тетраванадата 380…446 °С [15]. В расплавленном и затем охлажденном образце всегда присутствуют примеси CsV_3O_8 и $CsVO_3$, не исчезающие при последующем отжиге образца; на его поверхности фиксируются крупные гексагональные кристаллы невыявленного состава, сильно отражающие свет и исчезающие при комнатной температуре [5]. Макроскопические кристаллы $Cs_2V_4O_{11}$ имеют лимонно-желтую окраску, в воде гидролизуют и переходят в оранжево-желтый порошок CsV_3O_8 [5]. Оптические свойства [1]: спайность отсутствует, двулучепреломление очень высокое: $n_g > 2.05$ – цвет темный, почти черный, $n_p = 1.370$ – светло-желтый цвет или бесцветный.

В [16] указано на наличие у $Cs_2V_4O_{11}$ двух кристаллических модификаций с температурой перехода при 405 °С, рентгеновские характеристики которых (*I*/*d*) приведены в ICDD (cards 27-0123 и 30-391). Однако подтверждений полиморфизму в литературе не найдено. Тетраванадат кристаллизуется в орторомбической сингонии: *a* = 5.671(2), *в* = 9.639(2), *c* = 5.222(2) Å, пространственная группа *Cmm*2 [14]. В Приложении 26 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей $Cs_2V_4O_{11}$ [17].

Метаванадат $CsVO_3$. Метаванадат цезия, как и метаванадаты остальных щелочных металлов, получается сплавлением стехиометрических количеств пентоксида ванадия с карбонатом, нитратом или с другими кислородсодержащими солями цезия, не исключена возможность его кристаллизации в определенных условиях из водных растворов.

Порошок $CsVO_3$ белого цвета, под микроскопом бесцветный, $2V = 68°$, $n_g = 1.884$, $n_m = 1.810$, $n_p = 1.780$. Характеризуется короткопризматическими кристаллами с совершенной по (100), ясной по (010) и слабой по (001) спайностью. Плоскость оптических осей параллельна (010) [18]. Температура плавления 510 °С. Суждение о полиморфизме при 402 °С, высказанное в [15] на основании небольшого термического эффекта на кривой ДТА, не подкреплено другими авторами и методами. При одновременном воздействии на $CsVO_3$ высокой температуры (1230 °С) и вакуума ($(3–4)10^{-5}$ Па) сохраняется фазовая однородность образцов, но возникает дефицит по цезию и кислороду. В структуре образуются центры восстановленного ванадия. Высказано предположение о возникновении в кристаллической решетке $CsVO_3$ после термообработки дефектов типа Уодсли [19].

Метаванадат кристаллизуется в орторомбической сингонии: *a* = 5.393(1), *в* = 12.249(2), *c* = 5,786(1) Å, пространственная группа *Pbcm* [20, 21]. В Приложении 27 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей $CsVO_3$.

Ванадат $Cs_5V_3O_{10}$. Ванадат цезия впервые идентифицирован (взамен $Cs_{32}V_{18}O_{61}$) и описан в [22]. Его синтез аналогичен синтезу описанного выше $K_5V_3O_{10}$. Температура перитектического плавления 555 °С, ликвидуса (полного плавления) – 690 °С. Порошок белого цвета, хорошо растворим в воде. Обладает сравнительно высокой собственной фотолюминесценцией зеленовато-желтого цвета ($\lambda_{возб} = 337$ нм), уступающей в 4 раза по яркости фотолюминесценции $CsVO_3$. Оптические и другие свойства $Cs_5V_3O_{10}$ близки свойствам и характеристикам, отнесенным к «$Cs_{32}V_{18}O_{61}$». Как отмечалось выше, ванадат изоструктурен калий- и рубидийсодержащим соединениям $M_5V_3O_{10}$.

Кристаллизуется в тетрагональной сингонии: *a* = 8.65(1), *c* = 20,23(2) Å, пространственная группа $P42_12_1$ [22, 23]. В Приложении 28 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей $Cs_5V_3O_{10}$.

Пированадат $Cs_4V_2O_7$. Из-за сильной гигроскопичности сведения о соединении весьма ограниченны. Полученные длительным отжигом смеси карбоната цезия и оксида ванадия кристаллы пированадата [24] под микроскопом бесцветны (перетертый порошок белого цвета) и имеют показатели преломления $N_g = 1.760$, $N_m = 1.750$, $N_p = 1.730$. Температуры полиморфного превращения и конгруэнтного плавления $Cs_4V_2O_7$, по мнению авторов [15], соответствуют 342 и 892 °С. Однако какие-либо структурные исследования, а также доказательства полиморфизма отсутствуют. Из нескольких опубликованных в научной литературе зависимостей *I*/*d* для пированадата цезия в Приложении 29 приведены значения из публикаций [5, 25].

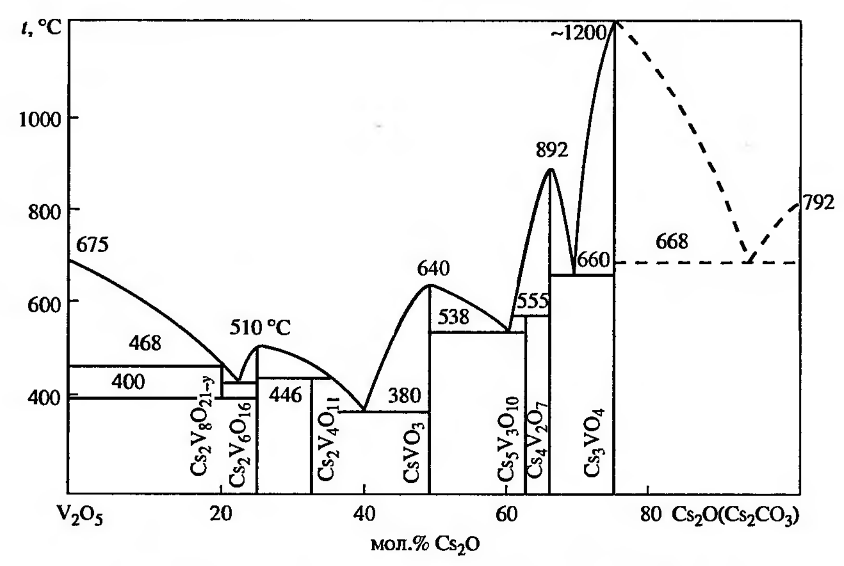


Рис. 12. Фазовая диаграмма системы $Cs_2O(Cs_2CO_3)$–V_2O_5

Ортованадат Cs_3VO_4. Соединение на воздухе сильно гигроскопично. Показатель преломления кристалла $N = 1.655$ [24]. Плавление без разложения происходит при 1200 °С [15]. Структура не определена. Отсутствуют также доказательства упомянутого в [15] полиморфизма при 460 °С. В Приложении 30 даны единственные опубликованные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей Cs_3VO_4 [18].

Фазовая диаграмма. Приводимая на рис. 12 равновесная фазовая диаграмма системы Cs_2O–V_2O_5, справедливая для $P_{O_2} = 0.21$, построена нами на основании опубликованных ранее диаграмм [15, 18, 26], скорректированных согласно приведенной информации о соединениях, характерных для системы, и о их термическом поведении. Для диаграммы справедливы все комментарии, отнесенные к фазовой диаграмме системы Rb_2O–V_2O_5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красильников В.Н. Оксосульфатованадаты и химическая природа активного компонента ванадиевых сернокислотных катализаторов: Дис. ... докт. хим. наук. Екатеринбург: Ин-т ХТТ УрО РАН, 2003.

2. Фотиев А.А., Волков В.Л., Капусткин В.К. Оксидные ванадиевые бронзы. М.: Наука, 1978. 176 с.
3. Фотиев А.А., Сурат Л.Л. // Журн. неорган. химии, 1979. Т. 24, № 5. С. 1319–1322.
4. Zurkova L., Gaplovska K., Sucha V. // J. Term. Anal., 1980. V. 18, No. 3. P. 469–476.
5. Красильников В.Н., Ходос М.Я., Фотиев А.А. // Неорган. материалы, 1983. Т. 19, № 7. С. 1161–1164.
6. Kera, Yoshiya // Stud. Surf. Sci. Catal., 1981. 7, 1400-1 (цит. по С.А. 95, 194721).
7. Saracco G., Badini C., Pusso N.,Specchia V. // Appl. Catal. B: Environmental, 1999. V. 21. P. 233–242.
8. Lavat A.E., Baran E.I., Escobar M.E. // Termochim acta, 1983. V. 60, No. 1. P. 105–108.
9. Oka Y., Yao T., Yamomoto N. // Mater. Res. Bull., 1997. V. 32. P. 1201.
10. Block S. // Nature, 1960. V. 186. P. 540–541.
11. Evans H.T., Block S. // Inorg. Chem., 1966. V. 5, No. 10. P. 1808–1814.
12. [86-2497] ICDD.
13. Штин А.П., Красильников В.Н. // Тез. докл. VII Всерос. совещ. по химии, технологии и применению ванадиевых соединений. Пермь; Чусовой, 16–20 сент. 1996. С. 115.
14. Oka Y., Saito F., Yao T., Yamomoto N. // J. Sol. St. Chem., 1997. V. 134. P. 52–58.
15. Беляев И.Н., Голованова Т.Г. // Журн. неорган. химии, 1964. Т. 19, № 1. С. 228–229.
16. Perraud J. // Rev. Chim. Minerale, 1974. V. 11. H. 302–326.
17. [88-0705] ICDD.
18. Фотиев А.А., Ивакин А.А. Ванадиевые соединения щелочных металлов и условия их образования: Тр. Ин-та химии УФ АН СССР. Свердловск, 1970. Вып. 19. 153 с.
19. Слободин Б.В., Ходос М.Я., Семенов Г.А., Козюкова Н.В. // Неорган. материалы, 1990. Т. 26, № 6. С. 1291–1293.
20. Hawthorne F.C., Calvo C. // J. Sol. St. Chem., 1977. V. 22. P. 157–170.
21. [70-0680] ICDD.
22. Кристаллов Л.В., Головкин Б.Г. // Журн. неорган. химии, 1995. Т. 40, № 3. С. 381–383.
23. [50-1127] ICDD.
24. Красильников В.Н., Глазырин М.П., Ивакин А.И. и др. // Журн. неорган. химии, 1983. Т. 28, № 3. С. 739–740.
25. [37-164] ICDD.
26. Фотиев А.А., Слободин Б.В., Ходос М.Я. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988. 272 с.

Глава 2
Системы $M^{+2}O–V_2O_5$

2.1. Система $MgO–V_2O_5$

Характерной особенностью системы $MgO–V_2O_5$, как и других систем $M^{+2}O–V_2O_5$, является, в отличие от рассмотренных выше систем $M_2^{+}O–V_2O_5$, образование и стабильное существование в обычных условиях ($P_{O_2} = 0.21$) только ванадатов, т.е. соединений на основе пятивалентного ванадия, и отсутствие самопроизвольного восстановления ванадия и образования ванадиевых бронз. (Наблюдалось [1] образование небольшого количества ванадиевых бронз при быстром охлаждении расплавов $M^{+2}O–V_2O_5$ или при взаимодействии компонентов этой системы в условиях инертной атмосферы. Однако на воздухе ванадиевые бронзы элементов II группы метастабильны, легко окисляются, давая смесь оксида V_2O_5 и метаванадата $M(VO_3)_2$).

В системе установлено образование трех ванадатов магния – $Mg(VO)_2$, $Mg_2V_2O_7$ и $Mg_3(VO_4)_2$. Приводимые в [2, 3] данные для соединения $Mg_2V_6O_{17}$ следует расценивать как суммарную характеристику смеси V_2O_5 и $Mg(VO)_2$.

В литературе описано несколько приемов синтеза ванадатов магния. Среди них: 1) прокалка при 550 °С прекурсоров, полученных обработкой совмещенных растворов метаванадата аммония, оксалатов ванадила и магния и гидроксида магния [4]; 2) выпаривание солянокислого раствора, приготовленного на основе оксалата ванадила и MgO, отжиг полученных осадков при 400 и 800°С [5]; 3) плавление смеси V_2O_5 и MgO при 850 °С, медленное охлаждение образца со скоростью 3 град/ч до комнатной температуры [6]; 4) керамические методы.

Ванадаты магния и материалы на их основе активно исследуются и используются в качестве катализаторов селективного окисления гидрокарбонатов [4, 7], как люминофоры [8], в том числе предложенные для использования в термолюминесцентных дозиметрах, и др. Композиции на основе оксидов магния и ванадия предложены для уменьшения на тепловых электростанциях так называемой «ванадиевой» коррозии металлических поверхностей нагрева котлов со стороны соединений ванадия, находящихся в сжигаемом мазуте [9, 10].

Метаванадат $Mg(VO_3)_2$. Низкотемпературная α-модификация кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 9.279$, $в = 3.502$, $c = 6.731$ Å, $\beta = 111.77°$, пр. гр. *C2/m*, кристаллическая структура относится к типу браннерита [6]. При нагревании происходит обратимое полиморфное превращение и формирование β-модификации, четко фиксируемое на кривых ДТА [11, 12] и на дифрактограммах ВТРФА [13]. Превращение испытывает кинетические затруднения, связанные со скоростью нагрева (охлаждения), дисперсным состоянием образца и от других факторов и проявляющиеся в широком интервале фиксируемых различными авторами температур $\alpha \to \beta$-перехода (535…567 °С) [1, 11, 14] и в значительном гистерезисе температуры $\beta \to \alpha$-превращения. По данным ВТРФА, оно происходит при температуре около 300 °С.

Прецизионные структурные характеристики β-$Mg(VO_3)_2$ отсутствуют, хотя имеются предположения о кристаллизации этого соединения в моноклинной сингонии со структурным типом псевдобраннерита [12, 15]. Приводятся [12] оценочные параметры решетки высокотемпературного метаванадата магния, отнесенные к 560 °С: $a = 9.695(3)$, $в = 3.5735(10)$, $c = 6.854(2)$ Å, $\beta = 102.29(1)$. Трансформация структуры $Mg(VO_3)_2$ возможна также под воздействием давления. Получены [16] кристаллы с темной окраской и размером ~ 0.1 мм (50 кбар, 1000 °С, 1 ч выдержки, быстрая закалка) со структурой колумбита, имеющие параметры $a = 13.56$, $в = 5.571$, $c = 4.860$ Å.

Перетертый в ступке порошок α-$Mg(VO_3)_2$ имеет зеленовато-желтую окраску, под микроскопом в иммерсионном препарате наблюдаются призматически бесцветные обломки асимметричных удлиненных пирамид с высокими показателями преломления: $n_g = 2.65$, $n_m = 2.46$, $n_p = 2.095$. Погасание кристаллов прямое, что указывает на совершенную спайность по пинакоиду зоны (010). Дисперсия оптических осей сильная, $r > v$ [1].

Впервые люминесценция $Mg(VO_3)_2$ описана в [17]; автор публикации приводит сине-зеленый цвет излучения. Отмечается, что интенсивность люминесценции метаванадатов всей второй группы

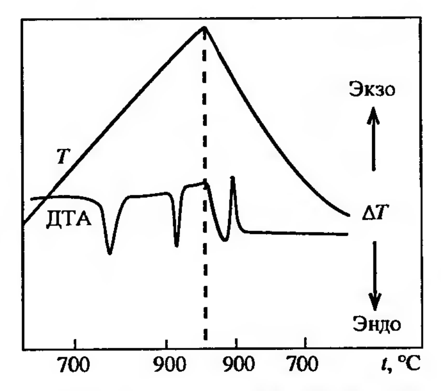


Рис. 13. ДТА пированадата магния $Mg_2V_2O_7$

невысока, поэтому результаты по длительности послесвечения носят оценочный характер.

В Приложениях 31 и 32 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний (d и 2Θ) и относительных интенсивностей (I) соответственно α-$Mg(VO_3)_2$ [18, 19] и β-$Mg(VO_3)_2$ [12, 20].

Пированадат $Mg_2V_2O_7$. Существует в трех полиморфных формах – α, β и γ (α – низко-, γ – высокотемпературная модификации). Переходы $\alpha \rightarrow \beta$-$Mg_2V_2O_7$ и $\beta \rightarrow \gamma$-$Mg_2V_2O_7$, у которых температура начала зависит от режима термообработки, осуществляются соответственно в интервалах 738…767 и 911…917 °С [14, 21]. Термообработка со скоростью 10 град/мин позволила зафиксировать с помощью ДТА оба перехода на кривой нагревания и трансформацию $\gamma \rightarrow \beta$-$Mg_2V_2O_7$ на кривой охлаждения [11]. Переход $\beta \rightarrow \alpha$-$Mg_2V_2O_7$ в этих условиях не происходит (рис. 13). При длительной (несколько часов) выдержке образовавшегося закаленного β-$Mg_2V_2O_7$ при 700…720 °С формируется однофазная α-модификация. В [21] приводятся полученные на высокотемпературной установке дифрактограммы всех трех модификаций пированадата магния, стабильных, по мнению авторов, соответственно при температурах ниже 738, в интервале 738…917 и выше 917 °С. α-$Mg_2V_2O_7$ кристаллизуется в моноклинной структуре, параметры элементарной ячейки a = 6.599, $в$ = 8.406, c = 9.472 Å, β = 100.6085°, пространственная группа $P2_1/C$. Соединение изоструктурно пированадатам никеля и кобальта [22]. Авторы публикации [23] исходя из необратимости (по их мнению) при охлаждении низкотемпературного полиморфного перехода $Mg_2V_2O_7$ получили монокристалл α-модификации, кристаллизующейся в триклинной сингонии с параметрами a = 13.767, $в$ = 5.414, c = 4.912 Å, α = 81.42, β = 106.82, γ = 130.330°, пространственная группа $P\bar{1}$. Структура высокотемпературной γ-модификации пированадата не установлена. Из многократно определенных температур конгруэнтного плавления $Mg_2V_2O_7$ предпочтительно значение, приведенное в [18]: 1135±10 °С.

Растертый пированадат α-$Mg_2V_2O_7$ – белый порошок с бледно-желтоватым оттенком, под микроскопом просматриваются бесцветные таблитчатые изометричные и призматические кристаллы. В поляризованном свете в разрезе, параллельном $n_m n_p$, зеленая окраска III порядка. Дисперсия оптических полей сильная, $r > v$. Показатели преломления: n_g = 2.190, n_m = 2.040, n_p = 1.954 [1]. Люминесценция $Mg_2V_2O_7$ (как и пированадатов остальных металлов II группы) описана в [8]. Спектральные характеристики пированадата – $\lambda_в$ = 425, $\lambda_л$ = 550, $Г_л$ = 132, τ = 7±1 мкс, цвет свечения желтый ($\lambda_в$ = 365) и желтовато-коричневый ($\lambda_в$ = 253.7). Природа свечения обусловлена пированадат-ионом $V_2O_7^{4-}$, который применяют в качестве активаторов для щелочно-земельных сульфидов и силикатов.

В приложениях 33–35 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей соответственно α-$Mg_2V_2O_7$ [18, 24] , β-$Mg_2V_2O_7$ [18, 25] и γ-$Mg_2V_2O_7$ [21].

Ортованадат $Mg_3(VO_4)_2$. Полиморфизм не обнаружен. Кристаллизуется в орторомбической сингонии, параметры элементарной ячейки a = 6.053, $в$ = 11.442, c = 8.330 Å, пространственная группа *Cmca* [26]. Растертый порошок белого цвета, под микроскопом наблюдаются таблитчатые, часто бипирамидальные кристаллы. В поляризованном свете отличается от других ванадатов магния низкой интерференционной окраской I порядка. Показатели преломления: n_g = 1.995; n_m = 1.998; n_p = 1.970 [1].

В [7] измерены ИК- и КР-спектры порошка $Mg_3(VO_4)_2$ (а также других ванадатов магния), проведен анализ по симметрии фундаментальных колебательных мод. Обсуждаются полосы комбинационных тонов и обертонов, активные в ИК-спектрах. Результаты сопоставлены с данными для других катализаторов на основе ванадия.

На базе экспериментально определенных теплот растворения получена стандартная энтальпия образования ортованадата магния; ΔH^0_{298} из оксидов составляет –108.5 ±4.8 кДж/моль. Установлена линейная зависимость между энтальпиями образования ортованадатов магния и других двухвалентных металлов и их температурами плавления [27].

Исследованы люминесцентные свойства $Mg_3(VO_4)_2$ [8]. Максимум спектра свечения расположен вблизи 590 нм, а длительность послесвечения τ составляет 50 мкс (20 °С) и 0.1 мкс (–196 °С). На спектральные характеристики ортованадата влия-

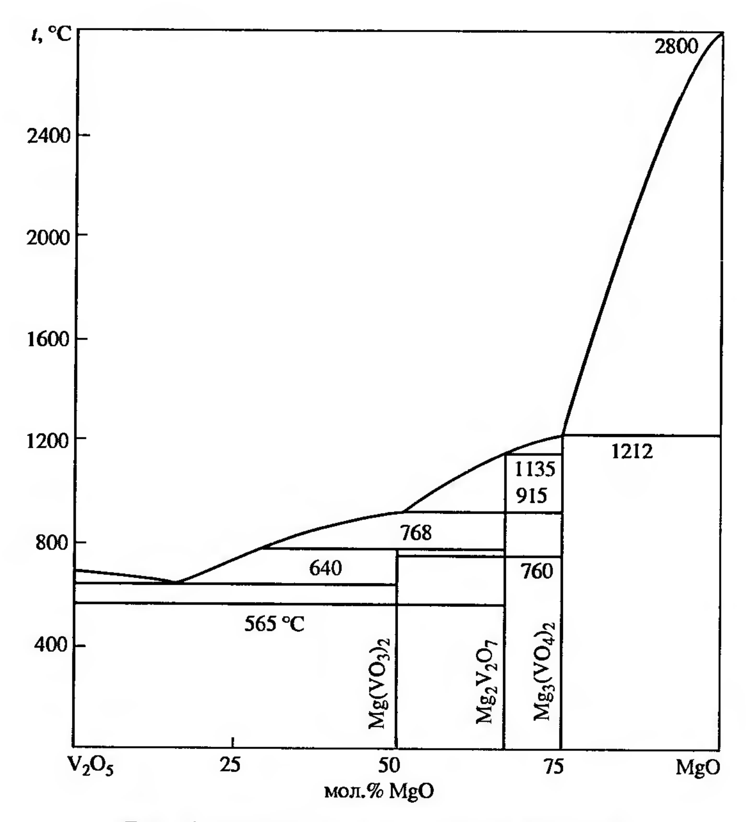


Рис. 14. Фазовая диаграмма системы $MgO–V_2O_5$

ет добавка фтор-иона в виде MgF_2, при этом происходит увеличение яркости свечения [28], однако предположительно спектр возбуждения лежит в области основного, а не примесного поглощения. Предложено использовать материал на основе ортованадата магния в качестве кристаллофосфора с желтым излучением [29].

Рассматриваемое соединение является эффективным катализатором для окислительного дегидрирования, в результате которого образуются легкие алканы (этилен, пропилен) [36–38]. Исследование аморфных и ориентированных пленок $Mg_3(VO_4)_2$, которые рассматривались как модель объемных порошковых катализаторов, показало, что в ходе предварительной обработки и самого каталитического процесса реакционная способность катализаторов становится структурно чувствительной, а поверхностный состав ванадата магния может быть весьма динамичным, меняющимся в зависимости от внешних условий за счет формирования кислороддефицитного $Mg_3(VO_4)_2$ и даже восстановления этого соединения. В частности, авторами зафиксирован на поверхности пленки частично восстановленный ванадий V^{3+}.

В Приложении 36 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей $Mg_3(VO_4)_2$ [18, 30].

Фазовая диаграмма. Имеется несколько вариантов фазовых диаграмм системы $MgO–V_2O_5$ [1, 8, 21, 31–35], повторяющихся или мало отличающихся друг от друга. Различия в них связаны в основном с точностью замера температур происходящих в системе превращений. На рис. 14 представлена диаграмма, опубликованная в [34]. На диаграмме, приведенной в [35], при 25 мол.% MgO помещена метастабильная при обычных условиях ОВБ магния, образующаяся, по данным авторов, при пониженных давлениях кислорода, а также при атмосферном давлении, но при повышенных температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фотиев А.А., Глазырин М.П., Волков В.Л. и др. Исследования кислородных ванадиевых соединений: Тр. Ин-та химии УФАН СССР, 1970. Вып. 22. 124 с.
2. [28-0643] ICDD.
3. [28-0642] ICDD.
4. Corma A., Lopes Nieto J.M., Paderes N. // Appl. Catal. A., 1993. V. 104. P. 161–174.
5. Матвеевичева В.А., Ежкова З.И., Зайцев Б.Е., Любарский А.Г. // Журн. физ. химии, 1969. Т. 43, № 1. С. 263–266.
6. Ng H.N., Calvo C. // Canad. J. Chem., 1972. V. 50, No. 22. P. 3619–3624.
7. Busca G., Ricchardi G., Volta J.-C., Sam D.S. // Chem. Soc. Faraday Trans., 1994. V. 90, No. 8. P. 1161–1170.
8. Фотиев А.А., Шульгин Б.В., Москвин А.С., Гаврилов Ф.Ф. Ванадиевые крсталлофосфоры. Синтез и свойства. М.: Наука, 1976. 205 с.
9. Слободин Б.В., Зегер К.Е., Фотиев А.А. и др. // Теплоэнергетика, 1982. № 10. С. 38–40.
10. Жабо В.В., Зегер К.Е., Гаврилов А.Ф. // Электрические станции, 1975. № 2. С. 15–17.
11. Слободин Б.В., Тугова Н.П., Шарова Н.Г., Фотиев А.А. // Журн. неорган. химии, 1979. Т. 24, № 11. С. 2909–2912.
12. Mocala K., Ziolkowski J. // J. Solid State Chem., 1987. V. 69, № 2. P. 299–311.
13. Слободин Б.В., Шарова Н.Г., Красненко Т.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1984. Т. 20, № 4. С. 688–690.

14. Clark G.M., Morley R. // J. Solid State Chem., 1976. V. 16. P. 429–435.
15. Красненко Т.И., Забара О.А., Фотиев А.А. // Термический анализ и фазовые равновесия: Межвуз. сб. науч. тр. Пермь, 1990. С. 102–105.
16. Gondrand M., Collomb A., Joubert J.C., Shannon R.D. // J. Solid State Chem., 1974. V. 11. P. 1–9.
17. Schloemer A. // J. Pract. Chem. N. F., 1932. Bd 133, h. 1/2. S. 51–59.
18. Фотиев А.А., Трунов В.К., Журавлев В.Д. Ванадаты двухвалентных металлов. М.: Наука, 1985. 168 с.
19. [71-1651] ICDD.
20. [40-0164] ICDD.
21. Wollast R., Tazairt A. // Silic. Indastr., 1969. V. 34, No. 1. P. 37–45.
22. Nielsen U.G., Jacobsen H.J., Skibsted J., Norby P. // J. Chem. Sec. Dalton Trans., 2001. No. 21. P. 3214–3218.
23. Gopal R., Calvo C. // Acta Cryst., 1974. V. B30. P. 2491–2493.
24. [31-816] ICDD.
25. [70-1163] ICDD.
26. Krishnamachari N., Calvo C. // Can. J. Chem., 1971. V. 49. P. 1629–1637.
27. Ходос М.Я., Журавлев В.Д., Фотиев А.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1978. Т. 14, № 6. С. 1138–1140.
28. Klick C.C. // J. Phys. Chem., 1953. V. 57. P. 776.
29. Matsuoka T. , Kasachara Y., Nitta T., Hayakava Sh. // Japan. Kokai 76151283, 25 dec. 1976 (цит. по Chem. Abstr., 1977. V. 86, 149622n).
30. [73-0207] ICDD.
31. Сперанская Е.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1971. Т. 7, № 10. С. 1804–1807.
32. Kohlmuller R., Perraud J. // Bull. Soc. Chim. France, 1964. No. 3. P. 642–645.
33. Pollart E. // Silikaty, 1973. V. 17, No. 4. P. 337.
34. Фотиев А.А., Слободин Б.В., Ходос М.Я. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988. 272 с.
35. Фотиев А.А., Волков В.Л., Макаров В.А. // Высокотемпературная химия силикатов и окислов: Тр. III Всесоюз. совещ. Ленинград, 28–29 ноября 1968. Л.: Наука, 1972. С. 93–96.
36. Sault A.G., Ruffner J.F., Mudd J.E., Miller J.E. // J. Catal., 2002. V. 208. P. 6–14.
37. Sault A.G., Ruffner J.F., Mudd J.E. // Catal. Lett., 2001. V. 76. P. 177.
38. Wang X., Zhang H., Sinkler W. et al. // J. Alloys Compd., 1998. V. 270. P. 88.

2.2. Система $CaO–V_2O_5$

Многократно исследованная система $CaO–V_2O_5$ характеризуется хорошо изученными ванадатами – мета–$Ca(VO_3)_2$, пиро-$Ca_2V_2O_7$ и орто–$Ca_2(VO_4)_3$, а также двумя богатыми по кальцию соединениями – $Ca_4V_2O_9$ и $Ca_7V_4O_{17}$. Данных о двух последних соединениях, особенно в условиях повышенных температур, немного. Приведенный в [1] ванадат $Ca_5V_2O_{10}$, образующийся, по мнению авторов, при взаимодействии V_2O_5 и $CaCl_2$ в интервале температур 700…1300 °С, как показано по результатам РФА и ИК-спектрометрии [2], представляет собой соединение Ca_2VO_4Cl. Пентаванадат кальция никем больше не был воспроизведен. Как и в магнийсодержащей системе, в богатой по ванадию области системы $CaO–V_2O_5$ при пониженном давлении кислорода, а также при атмосферном давлении, но при повышенных температурах образуется ОВБ кальция [3], которая в атмосфере воздуха метастабильна.

Наряду с описанными традиционными приемами синтеза ванадатов, которые используются и для получения ванадатов кальция, следует упомянуть еще об одном. Авторами [4] показана возможность механохимического синтеза соединений как из безводных, так и из гидратированных оксидов кальция и ванадия. В первом случае взаимодействие приводит к образованию кристаллических ванадатов кальция, во втором – к формированию рентгеноаморфных гидратированных продуктов, теряющих воду при нагревании до 400 °С, а также в ходе дополнительного подвода механической энергии. В смесях с повышенным содержанием CaO или $Ca(OH)_2$ синтез проходит по схеме $Ca(VO_3)_2 \rightarrow Ca_2V_2O_7 \rightarrow Ca_3(VO_4)_2$, т. е. аналогично схеме термического отжига.

Ванадаты кальция являются промежуточными продуктами при промышленном извлечении ванадия из природного или технологического сырья, эти соединения обладают многими интересными функциональными свойствами.

Метаванадат $Ca(VO_3)_2$. Кристаллизуется в моноклинной сингонии, параметры ячейки: a = 10.060, $в$ = 3.673, c = 7.038 Å, β = 104.8°, пространственная группа $C2/m$ [5, 6]. Согласно построенным температурным зависимостям параметров решетки и ее объема, а также коэффициентов тензора термического расширения (рис. 15, 16), наличие у метаванадата кальция диффузионного фазового перехода при –13 °С, вызвано, по мнению авторов [7, 8], переориентацией анионных группировок в структуре соединения. Какие-либо структурные исследования, подтверждающие это превращение, отсутствуют. В интервале температур 25…600 °С сохраняется прямолинейная зависимость параметров решетки от температуры [9].

Многие методики, упомянутые выше и используемые для синтеза ванадатов магния, пригодны для получения ванадатов кальция, в частности метаванадата $Ca(VO_3)_2$. Простейшим способом формирования этого соединения является упаривание

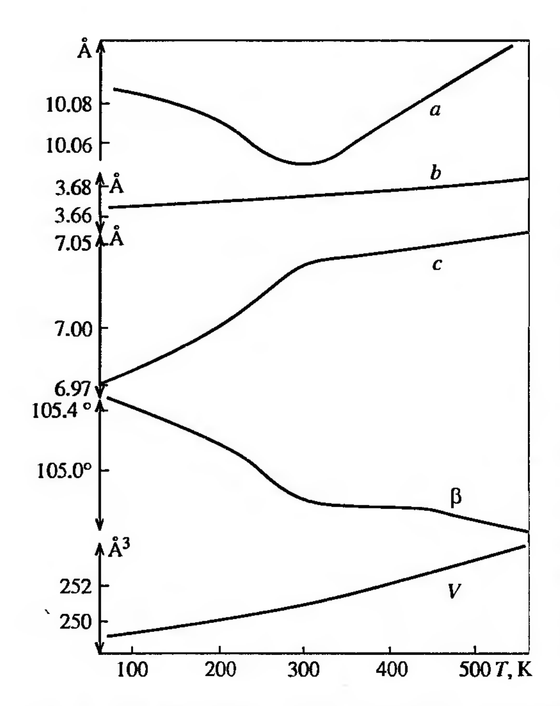


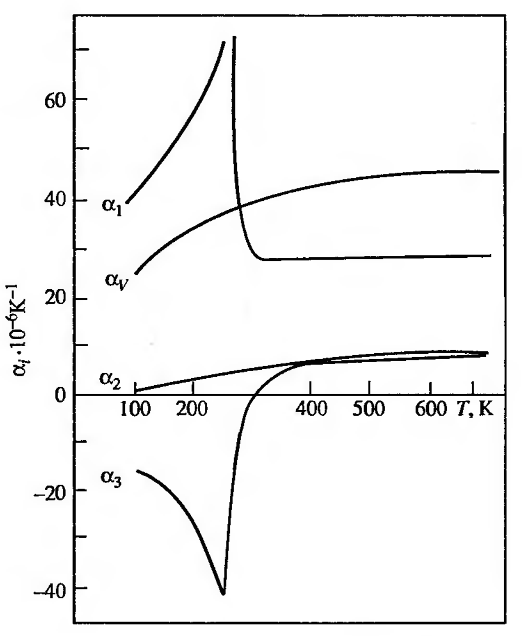
Рис. 15. Изменение параметров и объема элементарной ячейки $Ca(VO_3)_2$ от температуры

водной суспензии оксидов V_2O_5 и $CaCO_3$, взятых в эквимолярном соотношении (или охлаждение до комнатной температуры водного раствора, полученного растворением при 80...100 °С смеси $V_2O_5:CaCO_3 = 1$), и термообработка не выше 400 °С выпавшего осадка $Ca(VO_3)_2 \cdot 4H_2O$ [10, 11]. Имеется информация, что в подобной же смеси, находящейся в атмосфере насыщенного водяного пара (температура 25 °С), также возможно образование гидратированного метаванадата кальция [12].

Подробно изучены микроскопические свойства $Ca(VO_3)_2$ [13, 14]. Тонкий растертый порошок желтого цвета, под микроскопом соединение представлено зеленоватыми кристаллами с жирным блеском. В тонких обломках кристаллы прозрачны, с ясно выраженным плеохроизмом от грязно-зеленого по N_g до бледно-зеленого по N_p. Спайность весьма совершенная по пинакоидам (100), (001) и несовершенная по (010). В иммерсионной среде – обломки в виде игл и призм прямоугольной формы. Приведены оптические ориентировки кристаллов.

Метаванадат кальция вместе с $Ca_2V_2O_7$ является основным промежуточным соединением в технологической цепочке промышленного извлечения ванадия из сырья (титаномагнетиты, энергетические шлаки и др.). Это связано с тем, что соединения ванадия в данном сырье в результате кальцинирующего обжига формируют ванадаты кальция, которые в последующем практически нацело переходят в сернокислотный раствор [15].

Рис. 16. Изменение основных коэффициентов тензора термического расширения $Ca(VO_3)_2$ от температуры



Изучены люминесцентные свойства метаванадата [16], для которого характерно красное свечение. Наибольшая интенсивность проявляется при активации соединения европием, причем максимум свечения наблюдается при 0.6 % Eu^{3+}. Отмечено, что компенсация заряда в этом случае происходит за счет образования вакансий в катионной подрешетке.

В Приложении 37 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей $Ca(VO_3)_2$ [5, 17].

Пированадат $Ca_2V_2O_7$. Структура пированадата изучалась неоднократно как на порошках, так и на монокристаллах (см., например, [18–20]). Установлено формирование двух полиморфных модификаций: низкотемпературный α-$Ca_2V_2O_7$ кристаллизуется в триклинной структуре, пространственная группа $P\bar{1}$, $a = 6.667$, $b = 6.921$, $c = 7.018$ Å, α = 86.38; β = 63.84; γ = 83.64° [18]. Легко обратимое полиморфное превращение зафиксировано при 975 °С [3, 21, 22]. Авторы [23] дают иную температуру – 1002 °С; полученная ими при 1020 °С дифрактограмма *in situ* позволила сделать предположение о изоструктурности двух пированадатов – β-$Ca_2V_2O_7$ и $Sr_2V_2O_7$ и для соединения кальция рассчитать параметры триклинной (пр. группа $P1$) ячейки: $a = 7.147$, $b = 7.025$, $c = 12.813$ Å, α = 98.38°, β = 96.50°, γ = 88.97°. Исследование структуры β-$Ca_2V_2O_7$ не проводилось.

Наряду с традиционными методами описан [24] способ получения агломерированного порошка $Ca_2V_2O_7$ с насыпной плотностью не менее 1.5 г/см². Он предусматривает обработку осадка

после промывания насыщенным при 80…90 °С раствором ванадата аммония и прокаливание при 650…740 °С.

Пированадат кальция – хрупкое кристаллическое вещество канареечного цвета, блеск жирный, твердость 5.5–6.0. Под микроскопом в иммерсионной среде наблюдаются зерна неправильной угловатой формы. Кристаллы плеохроируют в бледно-желтовато-зеленых тонах по прямой схеме $N_g > N_m > N_p$. Монокристаллы образованы комбинацией четырех пинакоидов (100), (010), (*h*0l) и призм (110), (*hkl*). Спайность совершенная по (110), ясная по (100), несовершенная по (010) и (*h*0l) [13, 14].

Для $Ca_2V_2O_7$ обнаружена красная люминесценция, максимум свечения расположен при 700±50нм. Природа свечения обусловлена пированадат-ионом $V_2O_7^{4-}$; цвет свечения при $\lambda_в$ = 253.7 голубой [16].

В Приложениях 38 и 39 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей соответственно α-$Ca_2V_2O_7$ [21, 25] и β-$Ca_2V_2O_7$ [23].

Ортованадат $Ca_3(VO_4)_2$. Изученная неоднократно [26–28] структура соединения принадлежит к ромбоэдрической сингонии, пространственная группа *R*3*c*, параметры элементарной ячейки: a = 10.809, c = 38.028 Å; ванадат изоструктурен соединениям $Ca_3(AsO_4)_2$ и β-$Ca_3(PO_4)_2$ [27]. Отмеченный в некоторых публикациях сегнетоэлектрический переход (~ 1380 K), превращение Мотта–Хаббарда (400–500 °С), перегруппировка заряда в решетке соединения (575…800 °С), а также другие особенности термического поведения решетки $Ca_3(VO_4)_2$ (см., например, [21, 29, 30]) нашли отражение в результатах исследования высокотемпературных трансформаций, происходящих в этом соединении, выполненного с помощью колебательного рассеяния Рамана [31]. Рамановские спектры позволили интерпретировать фазовый переход сегнетоэлектрик – параэлектрик (T_C = 1383 K) как структурное превращение *R*3*c* (искаженный вариант структуры пальмиерита) → $R\bar{3}m$ (неискаженный пальмиерит). В интервале температур 500…800 K, по мнению авторов, происходит переход к промежуточной фазе между *R*3*c* и $R\bar{3}m$ со всеми ионами VO_4^{3-}, расположенными в позициях с трехкратной симметрией. Вплоть до 1483 K предполагается переход «порядок–беспорядок».

Монокристаллы ортованадата имеют светло-зеленую окраску. В иммерсионной среде зерна порошка бесцветные, прозрачные, в виде обломков неправильной формы. Как показали гониометрические измерения, кристалл соединения образован комбинацией двух пинакоидов {001}, {100} и одной призмы {110} с острым углом 76°30′. Кристаллы оптически двуосные, отрицательные с углом $2V$ = 8°. Плотность оптических осей параллельна (010). Показатели преломления N_g = 1.896, N_p = 1.868 [13, 14].

Кристаллы $Ca_3(VO_4)_2$, выращенные или термообработанные в бескислородной атмосфере, а также находившиеся под воздействием электрического тока, приобретают специфическую окраску [50–52]. Сформированные на воздухе кристаллы имеют бледную желто-зеленую окраску, а полученные в аргоне становятся темными, их полированная поверхность имеет темно-синий цвет. Рентгенофазовый анализ показал, что структура окрашенных кристаллов сохраняется, имеются лишь небольшие искажения. Установлено, что окрашенные центры возникают из-за изменения валентности ванадия в результате дефицита кислорода в решетке ортованадата. Отношение V^{+5}/V^{+4} в $Ca_3(VO_4)_2$ и, следовательно, характер окраски кристалла зависят от давления кислорода в окружающей атмосфере. Кристаллы, выращенные на воздухе, также имеют в своей структуре определенную долю V^{+4}. Специальными приемами (увеличение парциального давления кислорода, электрообработка при высокотемпературном отжиге и др.) возможно снизить содержание четырехвалентного ванадия и увеличить долю V^{+5}.

Ортованадат кальция является, судя по объему опубликованной информации, самым цитируемым из всех ванадатов *s*-элементов, обладающих комплексом свойств, интересных и перспективных в прикладном отношении. Многие материалы на основе $Ca_3(VO_4)_2$ рекомендованы для практического использования.

Ортованадат представляет собой высокотемпературный сегнетоэлектрик с T_C = 1383 K [21, 29, 31, 32]. Высокая проводимость при температуре выше 600 K затрудняет наблюдение сегнетоэлектрического гистерезиса, однако фиксация электрических областей (доменов) при комнатной температуре в неполяризованных кристаллах, пироэлектрическое поведение, которое имеет противоположное значение наблюдаемым электрическим областям, и очевидность диэлектрического и фазового перехода при фиксированной температуре позволили отнести $Ca_3(VO_4)_2$ к сегнетоэлектрикам с высокой электронной проводимостью. Последняя обусловлена дефектной структурой этого соединения, а также присутствием ионов V^{+4}, образование которых инициируется специальными приемами или допантами РЗЭ [33, 34]. Гиперзвуковое исследование монокристалла позволило сделать

вывод о перспективности использования ортованадата в качестве акустоэлектронного материала [35].

На основе $Ca_3(VO_4)_2$ синтезирована большая группа люминофоров путем формирования твердых растворов с другими ортованадатами и ортофосфатами, а также допирования РЗЭ [16, 21, 36]. Так, при активации самарием твердых растворов $Ca_3(VO_4)_2$–$Sr_3(VO_4)_2$ с увеличением содержания стронция происходит повышение интенсивности люминесценции, достигающей максимального значения для состава $Ca_{2.4}Sr_{0.6}(VO_4)_2$–Sm^{+3}. Введение самария в состав $Ca_{2.7}Ba_{0.3}(VO_4)_2$ также приводит к повышению интенсивности излучения по сравнению с чистым $Ca_3(VO_4)_2$. В кристаллах ортованадата, активированных неодимом и титаном (0.2 ат.% Nd и Ti), наблюдалась люминесценция ионов Nd^{+3} при комнатной температуре.

Ортованадат кальция, активированный РЗЭ, предложен в качестве индикатора (по типу люминесцентного излучения) различных взрывчатых веществ [37]. Имеются сведения [38] о применении монокристалла $Ca_3(VO_4)_2$, легированного ионами неодима, в качестве матрицы для лазера. Оптимальная концентрация неодима, соответствующая максимальной интенсивности, составляет $x = 0.25$ для $Ca_{3-3x}Nd_{2x}(VO_4)_2$, $x = 0.1$ для $Ca_{3-2x}Nd_xNa_x(VO_4)_2$. Лазер на кристалле $Ca_3(VO_4)_2 – Nd^{+3}$ обладает высоким порогом генерации – 3 кДж. Стимулированное излучение наблюдали на волне 1967 нм, ширина спонтанного излучения – 18 нм. По мнению авторов [38], это первый пьезоэлектрический лазер. В [36] также приводятся аргументы, свидетельствующие о возможности использования допированных кристаллов ортованадата кальция для изготовления преобразователей излучения неодимового лазера.

В монокристаллах $Ca_3(VO_4)_2$, активированных хромом и марганцем, образуется несколько центров люминесценции в области 1.1–1.4 мкс [39]. Указанные объекты являются перспективной матрицей для твердотельных перестраиваемых лазеров, в том числе с полупроводниковой накачкой.

В работах [40, 41] представлены результаты исследования термостимулированной экзоэлектронной эмиссии (ТСЭЭ) ортованадата кальция и определены изменения ее параметров в зависимости от режима возбуждения экзоэлектронов. Сделан вывод – ортованадат в качестве рабочего вещества термоэмиссионного дозиметра способен измерять дозы рентгеновского излучения до 10^7 рад, что обеспечивает сохранение дозиметрической информации.

В Приложении 40 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей $Ca_3(VO_4)_2$ [21, 42].

Тетраванадат $Ca_4V_2O_9$. Сведения о нем ограничиваются (как и относительно поливанадата $Ca_7V_4O_{12}$) несколькими публикациями. Синтезирован авторами [43] в смеси $CaCO_3 + V_2O_5 = 1:4$ при температуре 1250 °C, выше (1380 °C) и ниже (1200 °C) этой температуры распадается. При 1380 °C происходит перитектическое плавление. Получен также в подобной же смеси при 1360 °C с последующей закалкой [44]. Для обеспечения 100 %-го выхода целевого продукта его получение предложено [45] осуществлять в расплаве при 1310…1320 °C с закалкой до комнатной температуры. Кристаллизуется, по мнению авторов [43], в орторомбической структуре, параметры элементарной ячейки $a = 7.12$, $b = 9.86$, $c = 12.30$ Å, пространственная группа $P222_1$. Позднее [44] высказана иная точка зрения – имеет гексагональную структуру, $a = 10.760$, $c = 37.060$ Å.

Установлены микроскопические свойства тетраванадата [14], показатели преломления его кристаллов несколько ниже, чем у кристаллов $Ca_3(VO_4)_2$.

В Приложении 41 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей $Ca_4V_2O_9$ [43, 46].

Поливанадат $Ca_7V_4O_{17}$. Синтезирован в смеси CaO и V_2O_5 в температурном интервале 900…1100 °C; выше 1100 °C распадается на оксид и ортованадат кальция с небольшой потерей кислорода [22]. Потенциометрическим исследованием системы $NaVO_3$–$CaCl_2$–NaOH–H_2O с последующей химической и рентгенофазовой идентификацией также установлено образование в качестве одного из продуктов равновесия малорастворимого соединения, соответствующего составу $3.5CaO{\cdot}V_2O_5$ [47]. Инфракрасный спектр $Ca_7V_4O_{17}$ проанализирован в сравнении со спектрами ванадатов других двухвалентных металлов [48], показаны их сходства и различия.

В Приложении 42 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей $Ca_7V_4O_{17}$ [22, 49]. Структурные данные отсутствуют.

Фазовая диаграмма. Варианты диаграммы, мало отличающиеся друг от друга, приведены в [3, 14–16, 21, 53] и в других публикациях. Здесь же обсуждаются температуры фазовых переходов ванадатов, полученные различными авторами. На рис. 17

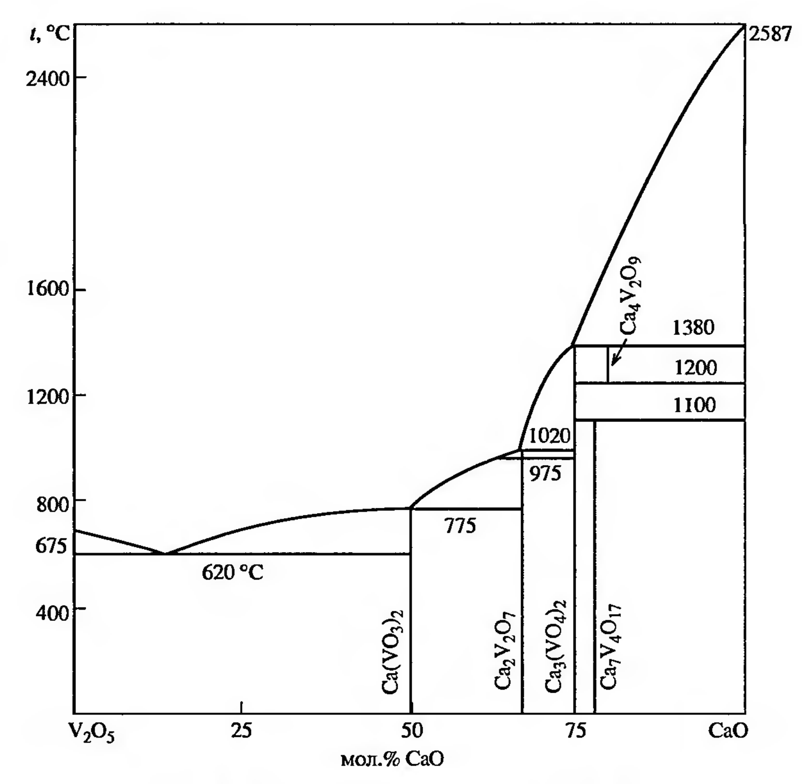


Рис. 17. Фазовая диаграмма системы $CaO–V_2O_5$

приведена диаграмма, опубликованная в монографии [53], с небольшими коррективами, отмеченными выше. Главной ее особенностью является некоторая условность и некорректность представления ванадатов $Ca_4V_2O_9$ и $Ca_7V_4O_{17}$, что связано с весьма малым объемом имеющихся данных об этих соединениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фотиев А.А., Макаров В.А. // Журн. неорган. химии, 1974. Т. 19, № 4. С. 1116–1118.
2. Слободин Б.В., Кристаллов Л.В. // Журн. неорган. химии, 2000. Т. 45, № 3. С. 548–551.
3. Фотиев А.А., Волков В.Л., Макаров В.А. // Высокотемпературная химия силикатов и окислов: Тр. Ш Всесоюз. совещ. Ленинград, 28–29 ноября 1968. Л.: Наука, 1972. С. 93–96.

4. Косова Н.В., Аббакумов Е.Г. // Сибирский химический журнал, 1991. Вып. 6. С. 128–135.
5. Bouloux J.-C., Perez G., Galy J. // Bull. Fr. Mineral. Cristallogr., 1972. V. 95. P. 130–133.
6. Perez G., Frit B., Bouloux J.-C., Galy J. // C. R. Acad. Sc. Paris, 1970. T. 270C. P. 952–953.
7. Garnier P. // C. R. Acad. Sc. Paris, 1980. T. 291C. P. 45–48.
8. Garnier P., Weigel D. // J. Solid St. Chem., 1983. V. 47. P. 16–23.
9. Красненко Т.И., Слободин Б.В., Фотиев А.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1976. Т. 14, № 12. С. 2226–2228.
10. Федоров П.И., Андреев В.К., Слотвинский-Сидак Н.П., Фам Ван Тунг // Журн. неорган. химии, 1975. Т. 20, № 12. С. 3292–3296.
11. Журавлев В.Д., Сурат Л.Л., Фотиев А.А. // Журн. неорган. химии, 1992. Т. 37, № 8 . С. 1702–1704.
12. Sobrados L., Goni S., Sagrera J.L., Martinez M.J. // J. Therm. Anal., 1992. V. 38, No. 4. P. 997–1004.
13. Макаров В.А., Фотиев А.А., Серебрякова Л.Н. // Кристаллография. Т. 13, № 2. С. 333–334.
14. Исследования кислородных ванадиевых соединений / А.А. Фотиев, М.П. Глазырин, В.Л. Волков и др. [Тр. Ин-та химии УФАН СССР], 1970. Вып. 22. 124 с.
15. Извлечение ванадия и никеля из отходов электростанций / Т.П. Сирина, В.Г. Мизин, Е.М. Рабинович и др. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 236 с.
16. Фотиев А.А., Шульгин Б.В., Москвин А.С., Гаврилов Ф.Ф. Ванадиевые крсталлофосфоры. Синтез и свойства. М.: Наука, 1976. 205 с.17. [73-0186] ICDD.
18. Трунов В.К., Великодный Ю.А., Мурашова Е.В., Журавлев В.Д. // ДАН, 1983. Т. 270, № 4. С. 886–887.
19. Бубнова Р.С., Филатов С.К., Фундаменский В.С. и др. // Высокотемпературная химия силикатов и оксидов: Тез. докл. V Всесоюз. совещ. Л.: Наука, 1982. С. 154–155.
20. Grandin de l`Eprevier A.F., Buchanan R.C. // J. Electrochem. Soc., 1982. V. 129, No. 11. P. 2562–2565.
21. Фотиев А.А., Трунов В.К., Журавлев В.Д. Ванадаты двухвалентных металлов. М.: Наука, 1985. 168 с.
22. Bouloux J.-C., Galy J., Hagenmuller P. // Rev. chim. miner., 1974. V. 11, No. 1. P.48–70.
23. Красненко Т.И., Андрианова Л.В., Золотухина Л.В., Фотиев А.А. // Неорган. материалы, 1998. Т. 34, № 7. С. 879–882.
24. А. С. № 1010014 (СССР). Способ получения пированадата кальция / И.Ф. Полетаев, А.П. Людомирская, Е.М. Люкманова и др. Публ. 04.07.1983.
25. [72-2312] ICDD.
26. Redden M.J., Buerger M.J. // Zs. Kristallogr., 1969. Bd 129. S. 459–460.
27. Gopal R., Calvo C. // Zs. Kristallogr., 1973. Bd 137. S. 67–85.
28. Krishnamachari N., Calvo C. // Canad. J. Chem., 1971. V. 49. P. 1629.
29. Glass A.M., Abrahams S.C., Ballman A.A., Loiacono G. // Ferroelectrics, 1978. V. 17. P. 579–582.
30. Красненко Т.И., Фотиев А.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1983. Т. 19, № 5. С. 803–806.
31. Grzechnik A. // Chem. Mater., 1998. V. 10, No. 4. P. 1034–1040.

32. Бузаянова О.К. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1982. Т. 18, № 11. С. 1875–1878.
33. Леонидов И.А., Фотиев А.А., Ходос М.Я. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1987. Т. 23, № 1. С. 127.
34. Леонидов И.А., Ходос М.Я., Фотиев А.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1988. Т. 24, № 1. С. 97.
35. Андреев И.А., Иевлева Л.И. // Физика твердого тела, 1981. Т. 23, № 12. С. 3721–3728.
36. Дубовник М.Ф., Бондарь В.Г., Дрогайцев Е.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1983. Т. 19, № 9. С. 1521–1524.
37. Заявка Великобритании № 1399007, публ. 25 июня 1975. Сочетание взрывчатых веществ с люминофором. Заявитель: Westinghouse electric corporation (Изобр. за рубежом № 13, 1975).
38. Brixner L.H., Flournoy P.A. // J. Electrochem. Soc., 1965. V. 112, No. 3. P. 303–308.
39. Лебедев В.А., Писаренко В.Ф., Чуев Ю.М., Шестаков А.В. // Изв. АН. Сер. физ., 1995. Т. 59, № 6. С. 17–20.
40. Красненко Т.И., Фотиев А.А., Слободин Б.В. // Журн. физ. химии, 1980. Т. 54, № 7. С. 1846–1847.
41. А. С. № 723470 (СССР). Рабочее вещество для термоэкзоэмиссионного дозиметра рентгеновского излучения / Б.В. Шульгин, Т.И. Красненко, В.С. Кортов и др. (Бюл. изобр. № 11, 1980. С. 184).
42. [71-0790] ICDD.
43. Bauer H., Balz W. // Zs. anorg. allg. Chemie, 1965. Bd 340, h. 5–6. S. 225–231.
44. Yuan Y. // Steel Research., 1991. V. 62. P. 60.
45. А. С. № 1186573 (СССР). Способ получения ванадата кальция состава $Ca_4V_2O_7$ / В.А. Фотиев, С.М. Чешницкий, Г.В. Базуев. Публ. 23.10.1985.
46. [48-532] ICDD.
47. Полетаев И.Ф., Горбачевич Е.М., Людомирская А.П., Люкманова Е.М. // Журн. неорган. химии, 1987. Т. 32, № 5. С. 1060–1064.
48. Слободин Б.В., Кристаллов Л.В. // Журн. неорган. химии, 2000. Т. 45, № 3. С. 548–551.
49. [28-251] ICDD.
50. Cox C.D., Surek T. // J. Can. Ceram. Soc., 1966. V. 35, No. 1. P. 45–47.
51. Cox C.D., Eastman P.C. // J. Can. Ceram. Soc., 1969. V. 38. P. 75–78.
52. Sauer M., Erdogan H., Cox C.D. // J. Electrochem. Soc., 1972. V. 119, No. 2. P. 265–270.
53. Фотиев А.А., Слободин Б.В., Ходос М.Я. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988. 272 с.

2.3. Система $SrO–V_2O_5$

Неоднократно исследованная различными авторами система, фазовая диаграмма которой приведена в качестве последнего варианта в [1], характеризуется четырьмя ванадатами стронция – метаванадатом $Sr(VO_3)_2$, пированадатом $Sr_2V_2O_7$, ортованадатом

$Sr_3(VO_4)_2$ и тетраванадатом $Sr_4V_2O_9$. Упомянутые в других источниках иные ванадаты ($Sr_6V_2O_{11}$ [2], $Sr_{16}V_{18}O_{61}$ [3], $Sr_7V_4O_{17}$ [4]) не имеют необходимого подтверждения своей индивидуальности, а оксидная стронций-ванадиевая бронза $SrV_{12}O_{30}$ [5] в рассматриваемой системе образуется при специфических условиях (пониженное давление окружающего кислорода или высокая температура). Кроме того, последнее соединение, как известно, характерно для другой системы – $SrO–V_2O_5–VO_2$.

Метаванадат $Sr(VO_3)_2$. Мнения о структурных формах данного соединения противоречивы и немногочислены. Связано это прежде всего с тем, что структурных исследований соединения крайне мало, не во всех работах сделано отнесение структуры (и даже значений межплоскостных расстояний) к конкретным температурам ее получения и стабильности, опубликованные буквенные обозначения полиморфных форм (α, β) у разных авторов различны. Анализ и систематизация опубликованных в научной литературе, в том числе в справочнике ICDD, значений *I*/*d* метаванадата стронция свидетельствуют о том, что существуют две структуры этого соединения.

Низкотемпературная фаза, названная α-модификацией [6, 7] и зафиксированная в ICDD [8, 9], характеризуется приводимым в Приложении 43 набором значений *I*/*d* [6] и кристаллизуется в орторомбической структуре, пространственная группа *Pnma*, параметры элементарной ячейки a = 9.666(1), b = 3.6808(4), c = 12.529(3) Å [10]. (Та же пространственная группа и близкие параметры ячейки фигурируют и в работе [7], хотя ее авторы, по-видимому, ошибочно относят указанную структурную модификацию к высокотемпературной и называют ее β-формой).

Синтезируется α-модификация керамическим (450...460 °С) и гидрохимическим приемами (сливание водных растворов $SrCl_2$ и NH_4VO_4, осадок высаливается из раствора спиртом [11] или взаимодействие в водной среде V_2O_5 и $SrCO_3$ [12]; затем дегидратация при 370...400 °С выпавшего осадка). Модификация представляет собой порошок салатного цвета [6], по данным [10], – палево-желтого. Структура стабильна до 548 °С [6, 13].

Высокотемпературная фаза, названная β-модификацией [6], фиксируется в справочнике ICDD в пяти ссылках и характеризуется приведенным в Приложении 44 набором значений *I*/*d* [6]. Результаты структурных исследований этой фазы в литературе отсутствуют. Лишь в одной работе имеется сопоставление дифрактограммы образца $Sr(VO_3)_2$, полученного отжигом смеси

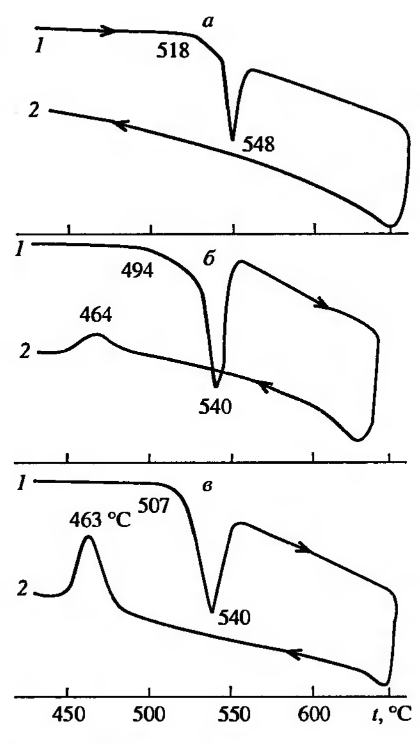


Рис. 18. Кривые нагревания (*1*) и охлаждения (*2*) образцов метаванадата стронция: α-$Sr(VO_3)_2$ (*а*), α-$Sr(VO_3)_2$ + + 10 мол.% V_2O_5 (*б*), β-$Sr(VO_3)_2$ + + 10 мол.% V_2O_5 (*в*), иллюстрирующие необратимый полиморфизм $Sr(VO_3)_2$ (548 °C) и эвтектику V_2O_5–$Sr(VO_3)_2$ (540 °C)

V_2O_5 и $SrCO_3$ при 620 °C в течение 24 ч, с дифрактограммой $Ba(VO_3)_2$, в результате чего авторы [14] по аналогии предположили, что β-$Sr(VO_3)_2$ кристаллизуется в орторомбической симметрии, параметры элементарной ячейки a = = 8.245, b = 12.283, c = 7.657 Б, пространственная группа *C*222, *Cmm*2 или *Cmmm*.

Дифференциально-термический анализ метаванадата стронция позволил [13] уточнить температуру превращения α→β $Sr(VO_3)_2$ и установить особенности этого процесса (рис. 18). Кривые нагревания и охлаждения обеих модификаций, а также смесей каждой модификации с V_2O_5 свидетельствуют о необратимости превращения α→β $Sr(VO_3)_2$, происходящего при 548 °C, об образовании при нагревании смесей V_2O_5 и $Sr(VO_3)_2$ при 540 °C эвтектической жидкой фазы, а также о значительном температурном гистерезисе при кристаллизации эвтектической смеси.

Опубликованы результаты исследования кристаллооптики монокристалла $Sr(VO_3)_2$ [3, 15]. Авторы не конкретизировали температуру его получения, однако можно предположить, что исследовалась высокотемпературная форма. Полученные результаты позволили авторам отнести метаванадат к моноклинной сингонии (по-видимому, ошибочно). Растертый порошок кристаллов имел белый цвет. Инконгруэнтное плавление метаванадата стронция зафиксировано при 675 °C [6, 15].

Пированадат $Sr_2V_2O_7$. Имеется несколько публикаций, свидетельствующих о диморфизме соединения. Высокотемператур-

ная α-модификация кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа $P\bar{1}$ [16, 17], параметры элементарной ячейки a = 7.050(1), b = 7.099(1), c = 12.983(2) Å, α = 99.47(1)°, β = 93.77(1)°, γ = 90.89(1)° [16]. Монокристаллы для исследования получены охлаждением расплава $Sr_2V_2O_7$ от 1100 °C [16] или термообработкой смеси $SrCO_3$ и NH_4VO_3 при 800 °C (12 ч), затем при 850 °C (24 ч) [17]. В каталоге ICDD [18, 19] отреферированы исследования по кристаллохимии α-$Sr_2V_2O_7$, а в Приложении 45 для этой модификации приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей [20].

Структура низкотемпературной β-модификации, описанная в единственной работе [21], принадлежит тетрагональной сингонии, пространственная группа $P4_1$, параметры ячейки a = 7.055(2), c = 25.64(2) Å. Монокристаллы для оптических и рентгеноструктурных исследований готовились термообработкой стехиометрической смеси $SrCO_3$ и V_2O_5 при 800 °C, нагревом смеси получившегося продукта и метаванадата $NaVO_3$ до 1050 °C с последующими охлаждением образца до комнатной температуры (7 град/ч) и отмывкой отобранного кристалла от $NaVO_3$ в кипящей воде. В ICDD дважды упоминается тетрагональный $Sr_2V_2O_7$ [22, 23], в Приложении 46 приведены наиболее представительные значения *I*/*d*.

Полиморфный переход пированадата стронция отнесен [17] к температуре 645 °C, а плавление с вырожденной перитектикой – к 1145 °C [20], в [1] – к 1160 °C. При изучении кристаллооптических свойств соединения [3, 15] указано на его моноклинную структуру, однако это суждение представляется ошибочным. В монографии [24] отмечено, что при возбуждении длинноволновым ультрафиолетовым светом пированадат люминесцирует в области 485–600 нм.

Ортованадат $Sr_3(VO_4)_2$. Структура соединения, отреферированная в ICDD [25, 26], формируется в ромбоэдрической сингонии, пространственная группа $R\bar{3}m$, параметры элементарной ячейки a = 5.619(10), c = 20.100(4) Å. Ванадат изоструктурен фосфату $Sr_3(PO_4)_2$ и пальмиериту $PbK_2(SO_4)_2$ [27]. Описано получение соединения керамическим способом в виде порошка – небольших кристаллов, сформированных при испарении (1550 °C) расплава номинального состава $Sr_3(VO_4)_2(CuO)$ [27], и монокристалла, выращенного методом Чохральского [28]. В Приложении 47 приведены наиболее представительные значения меж-

плоскостных расстояний и относительных интенсивностей ортованадата стронция [20].

Под микроскопом [3, 15] кристаллы $Sr_3(VO_4)_2$ бесцветны со слабым зеленоватым оттенком и серовато-желтой интерференционной окраской первого порядка; оптически двуосные, положительные, $2V = 9°$. Показатели преломления: $N_g = 1.956$, $N_m = 1.947$, $N_p = 1.946$. Электрические свойства ортованадата обусловлены вакансиями в подрешетках кислорода и стронция, температурные изменения структуры – конкурирующими процессами вакансионного (ионы кислорода и стронция) и межузельного (ионы стронция) разупорядочения. Обсуждено влияние точечных дефектов на положение края полосы оптического поглощения [29].

При спектроскопическом исследовании $Sr_3(VO_4)_2$ установлена люминесценция желто-зеленого цвета [24, 30], центрами которой являются ионы VO_4^{3-}. При введении в ортованадат редкоземельных ионов собственное свечение ослабевает, что связано с переносом энергии от решетчатого центра поглощения (иона VO_4^{3-}), выступающего как сенсибилизатор S, к иону активатора A, т. е. имеет место перенос типа SA. Отмечена [24, 31, 32] возможность использования ортованадата в телевизионных трубках, твердофазных лазерах (в частности на основе системы $Sr_3(VO_4)_2$:Mn^{5+}) и в качестве покрытия в люминесцентных лампах.

Воздействие механического давления (выше 17 ГПа) приводит к полиморфной трансформации структуры соединения и к формированию орторомбической ячейки с параметрами $a = 9.152(6)$, $b = 2.999(4)$, $c = 11.316(10)$ Å [33, 34]. Предположено образование оливиноподобной структуры с пространственной группой *Pnma*. Здесь же приведены значения *hkl*, I/I_0, d_{obs} и d_{calc}. Температура плавления ортованадата стронция (вырожденная перитектика) соответствует 1545 °С [20].

Тетраванадат $Sr_4V_2O_9$. Сведения о соединении немногочисленны. Впервые идентифицировано Брауном [35] (значения d, 2Θ и I/I_0 приведены в Приложении 48) и подтверждено в [20, 36]. Синтез проводился как керамическим способом (смесь $SrCO_3$ и NH_4VO_3, 400...800 °С, несколько часов), так и охлаждением расплава. На воздухе гидратируется. Распад тетраванадата на $Sr_3(VO_4)_2$ и SrO, согласно данным ДТА и РФА, проходит в температурном интервале 1220...1250 °С.

Фазовая диаграмма. На рис. 19 представлена фазовая диаграмма системы $SrO–V_2O_5$ [1], учитывающая приведенную выше информацию о ванадатах стронция.

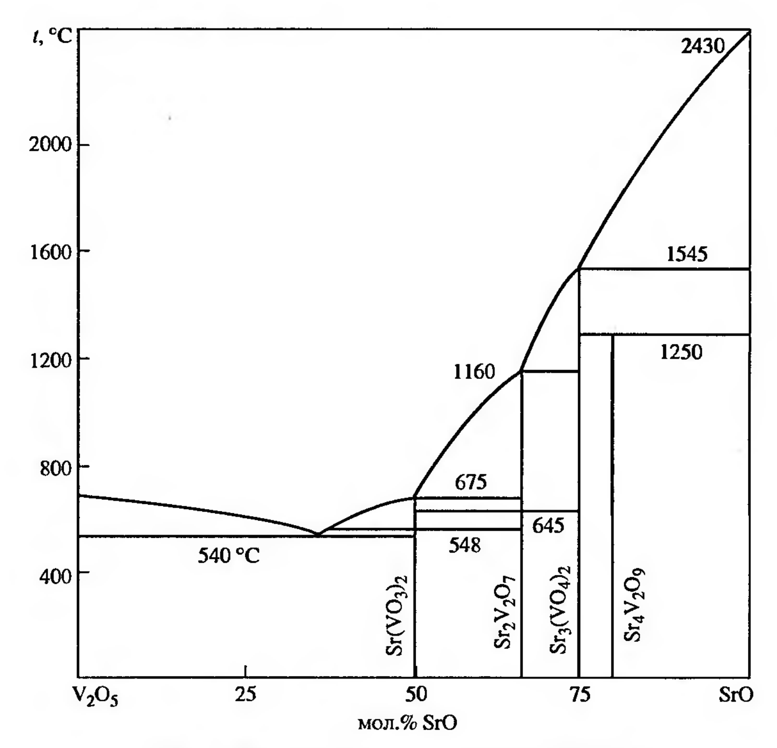


Рис. 19. Фазовая диаграмма системы $SrO–V_2O_5$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фотиев А.А., Слободин Б.В., Ходос М.Я. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988. 272 с.
2. [41-0383] ICDD.
3. Исследования кислородных ванадиевых соединений: Тр. Ин-та химии УФАН СССР / А.А. Фотиев, М.П. Глазырин, В.Л. Волков и др. Свердловск, 1970. Вып. 22. 124 с.
4. Полетаев И.Ф., Горбачевич Е.М., Людомирская А.П., Люкманова Е.М. // Журн. неорган. химии, 1987. Т. 32, № 5. С. 1060–1064.
5. Фотиев А.А., Волков В.Л., Макаров В.А. // Высокотемпературная химия силикатов и окислов: Тр. Ш Всесоюз. совещ. Ленинград, 28–29 ноября 1968. Л.: Наука, 1972. С. 93–96.
6. Глазырин М.П., Ивакин А.А., Алямовский С.И. // Журн. неорган. химии, 1975. Т. 20, № 4. С. 1081–1084.
7. Карпов О.Г., Симонов М.А., Красненко Т.И., Забара О.А. // Кристаллография, 1989. Т. 34, № 6. С. 1302–1305.

8. [85-2440] ICDD.
9. [79-0961] ICDD.
10. Schnuriger B., Enjalbert R., Savariault J.M., Galy J. // J. Solid St. Chem., 1991. V. 95. P. 397–402.
11. Алчангян С.В., Кисляков И.П. // Тр. Моск. ин-та тонкой хим. технологии, 1972. Т. II, вып. I. С. 8–12.
12. Журавлев В.Д., Сурат Л.Л., Фотиев А.А. // Журн. неорган. химии, 1992. Т. 34, № 5. С. 1702–1704.
13. Слободин Б.В., Сурат Л.Л. // Журн. неорган. химии, 2002. Т. 47, № 8. С. 1349–1355.
14. Bouloux J.-C., Galy J., Hagenmuller P. // Rev. Chim. minerale, 1974. T. 11. P. 48–70.
15. Фотиев А.А., Макаров В.А. // Кристаллография, 1969. Т. 14, № 6. С. 723.
16. Ведерников А.А., Великодный Ю.А., Илюхин В.В., Трунов В.К. // ДАН, 1982. Т. 263, № 1. С. 101–104.
17. Huang J., Sleigt A.W. // Mater. Res. Bull., 1992. V. 27, No. 5. P. 581–590.
18. [81-837] ICDD.
19. [72-2137] ICDD.
20. Фотиев А.А., Трунов В.К., Журавлев В.Д. Ванадаты двухвалентных металлов. М.: Наука, 1985. 168 с.
21. Baglio J.A., Dann J.N. // J. Sol. St. Chem., 1972. V. 4, No. 1. P. 87–93.
22. [71-1593] ICDD.
23. [32-1268] ICDD.
24. Фотиев А.А., Шульгин Б.В., Москвин А.С., Гаврилов Ф.Ф. Ванадиевые крсталлофосфоры. Синтез и свойства. М.: Наука, 1976. 205 с.
25. [29-1318] ICDD.
26. [81-1844] ICDD.
27. Carrillo-Cabrera W., von Schnering H.G. // Zs. Krist., 1993. Bd 205. S. 271–276.
28. Keppler U. // Zs. Krist., 1979. Bd 131A. H. 5. S. 460–462.
29. Красненко Т.И., Сырнева О.Н., Фотиев А.А. // Неорган. материалы, 1984. Т. 20, № 3. С. 483–486.
30. Кордюков Н.И., Гаврилов Ф.Ф. // Синтез и свойства соединений III–IV групп: Тр. Ин-та химии УНЦ АН СССР. Свердловск, 1973. Вып. 35. С. 63–65.
31. Merkle L.D., Pinto A., Verdun H., McIntosh B. // Appl. Phys. Lett., 1992. V. 61, No. 20. P. 2386–2388.
32. Buijsse B., Schmidt J., Chan I.Y., Singel D.J. // Phys. Rev., 1995. V. B51. P. 6215.
33. Grzechnik A., McMillan P.F. // Physica B, 1998. V. 252. P. 286–273.
34. Grzechnik A., McMillan P.F. // J. Sol. St. Chem., 1997. V. 132. P. 156–162.
35. Brown J.J. // J. Amer. Cer. Soc., 1972. V. 55, No. 10. P. 500–503.
36. Фазовый состав и последовательность превращений в системе $SrO–V_2O_5$ / Т.И. Красненко, Н.П. Тугова, Б.В. Слободин и др. Свердловск. Деп. в ВИНИТИ, № 2866–83Деп. 12 с.

2.4. Система $BaO–V_2O_5$

Наиболее достоверная информация свидетельствует об образовании в этой системе пяти ванадатов – $Ba(VO_3)_2$, $Ba_3V_4O_{13}$, $Ba_2V_2O_7$, $Ba_3(VO_4)_2$ и $Ba_4V_2O_9$. Приводимые в некоторых публикациях [1, 2] соединения $BaV_{12}O_{30}$ и BaV_8O_{21-x} хотя и образуются в рассматриваемой системе, в кристаллическом состоянии содержат наряду с пятивалентным также четырехвалентный ванадий. Поэтому их следует относить к оксидным ванадиевым бронзам бария, характеризующимся системой $BaO–V_2O_5–VO_2$. На воздухе указанные ОВБ окисляются до $Ba(VO_3)_2$. Следует признать также недоказанным формирование в системе упомянутого в [3] ванадата $Ba_{16}V_{18}O_{61}$.

Метаванадат $Ba(VO_3)_2$. Структура соединения изучалась неоднократно [4–6 и др.], получены в основном совпадающие или близкие результаты. Бесцветный ванадат формируется в ортоомбической решетке, пространственная группа C_{222}, параметры элементарной ячейки $a = 8.482(1)$, $b = 12.61(1)$, $c = 7.916(2)$ Å [6]. Изоструктурен высокотемпературной модификации метаванадат стронция.

Для синтеза соединения используются многие методы, описанные для ванадатов двухвалентных металлов; отметим из них формирование монокристаллов в автоклаве в смеси $VO(OH)_2$ и $Ba(NO_3)_2$ при 280 °C в течение 24–28 ч [6] и при кристаллизации эвтектического расплава в системе $LiVO_3–Ba(VO_3)_2$ [4]. Наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей метаванадата бария приведены в Приложении 49 [7]. Высказанное предположение [8] о наличии у $Ba(VO_3)_2$ полиморфизма при 520 °C не подтверждено другими авторами и представляется недоказанным.

Подробное описание микроскопической оптики метаванадата [9] свидетельствует о том, что под микроскопом порошок соединения наблюдается в виде табличек и призм. Грань основной призмы с плоскостью оптической индикатрисы N_gN_p составляет угол 68°, а с осью N_p – 4°. Двупреломление клина $N_g–N_m = 0.076$, $N_m–N_p = 0.089$. Показатели преломления $Ba(VO_3)_2$ – $N_g = 2.08$, $N_m = 1.998$, $2V = 76–77°$. Температура плавления лежит в интервале 705…708 °C [7, 10, 11], характер плавления (как и пиро- и ортованадатов бария) – вырожденная перитектика.

Ванадат $Ba_3V_4O_{13}$. Увеличение в системах $MO–V_2O_5$ размера двухвалентного s-элемента в ряду Mg–Ca–Sr–Ba способствует

образованию указанного барийсодержащего ванадата, изоформульные аналоги которого в других системах отсутствуют.

Кристаллическая структура соединения описывается моноклинной сингонией с пространственной группой *C2/c* [11, 12], параметры элементарной ячейки a = 16.100(3), b = 8.947(3), c = = 10.173(3) Å, β = 114.39(2)° [12]. Для исследования использовался полученный твердофазным способом порошок (стехиометрическая смесь $BaCO_3$ и V_2O_5, температура 600…700…720 °С по 6–8 ч), а также монокристалл, отобранный в спеке состава 53 % BaO – 47 % V_2O_5, и полученном при 720 °С в результате длительного отжига (480 ч). При этом учитывалось, что температура перитектики $Ba_3V_4O_{13}$ составляет 739…740 °С [1, 7, 10, 13], а температура эвтектики $Ba_3V_4O_{13}$–$Ba(VO_3)_2$ достигает 708 °С.

Состав рассматриваемого ванадата бария подтвержден также независимым расчетным рентгеноденситометрическим методом количественного фазового анализа равновесных образцов системы BaO–V_2O_5 при концентрации около 40 мол.% V_2O_5 [14].

Значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей ванадата $Ba_3V_4O_{13}$ выборочно представлены в Приложении 50 [15]. Данные об этом соединении приведены также в справочнике ICDD [16].

Спектроскопическое поведение аниона $V_4O_{13}^{6-}$, согласно исследованиям колебательных ИК- и КР-спектров $Ba_3V_4O_{13}$ [17], напоминает бесконечную цепочку сочлененных вершинами ванадий-кислородных тетраэдров. Промежуточное значение частот валентных колебаний цепочки V_4O_{13}, по сравнению с таковыми для анионов в $Ba(VO_3)_2$ и $Ba_2V_2O_7$, обусловлено ее ограниченностью четырьмя тетраэдрами VO_4. По микроскопическим оптическим исследованиям [9], кристаллы $Ba_3V_4O_{13}$ по форме и цвету близки к кристаллам $Ba_2V_2O_7$, но в поляризованном свете отличаются более высокой интерференционной окраской II и III порядка. Показатели преломления: N_g = 1.930, N_m = 1.911, N_p = = 1.877. Оптический знак отрицательный.

Пированадат $Ba_2V_2O_7$. В справочнике ICDD цитируются пять публикаций, посвященных пированадату и приводящих его структурные и рентгенографические характеристики. Согласно данным [18, 19], соединение кристаллизуется в триклинной структуре, параметры элементарной ячейки a = 13.571(3), b = = 7.320(2), c = 7.306(2) Å, α = 90.090(1)°, β = 99.480(1)°, γ = = 87.320(1)°, пространственная группа $P\bar{1}$. Кристаллы для исследования (Ø ~ 0.08 мм) получены термообработкой стехиометрической смеси BaO и V_2O_5 в платиновом тигле (1100 °С в течение 24 ч, охлаждение до 600 °С со скоростью 6 град/ч, затем закалка до комнатной температуры). Наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей пированадата бария приведены в Приложении 51 [7].

Цвет порошка пированадата белый, под микроскопом он представлен в виде бесцветных кристаллов – призм и табличек с весьма совершенной спайностью по призме. Кристаллы оптически двуосные, положительные с углом $2V$ = 54°. Показатели преломления N_g = 1.963, N_m = 1.911, N_p = 1.897 [9]. Спектральные характеристики пированадата бария, как и других пированадатов второй группы, описаны в [3, 7, 20]. При возбуждении длинноволновым УФ светом $Ba_2V_2O_7$ люминесцирует в области 485–600 нм. Цвет свечения голубовато-зеленый. Оно зависит от содержания примесей, присутствие которых в количестве более 0.1 мол.% приводит к тушению собственной люминесценции соединения. Природа свечения обусловлена пированадат-ионом $V_2O_7^{4-}$.

Плавление соединения (вырожденная перитектика) осуществляется при 1140 °С [7].

Ортованадат $Ba_3(VO_4)_2$. Ванадат является структурным аналогом ортованадата стронция, а также ортофосфатов и ортоарсенатов стронция и бария [21]. В справочнике ICDD приводятся практически совпадающие сведения из нескольких источников относительно структуры и параметров соединения. Кристаллизуется оно в ромбоэдрической сингонии, пространственная группа $R\bar{3}m$, параметры элементарной ячейки a = 5.7714(9), c = = 21.248(3) Å [22, 23]. В Приложении 52 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей $Ba_3(VO_4)_2$ [7].

Имеется предположение [24], основанное на кривых ДТА, политерме проводимости и зависимостях параметров ячейки от температуры, о структурных изменениях решетки ортованадата вблизи 1088K, однако прямое безальтернативное доказательство природы наблюдаемых изменений отсутствует. Воздействие на ортованадат бария давления (вплоть до 29.0 ГПа при 25 °С) не приводит к каким-либо заметным структурным превращениям [25].

Растертый поршок $Ba_3(VO_4)_2$ белого цвета, под микроскопом кристаллы имеют неправильную округлую форму, часто в виде призм и табличек. В поляризованном свете характерна низкая интерференционная окраска I порядка от серой до желтой. Показатели преломления N_p = 1.976, N_g = 1.987 [9].

Спектральные характеристики и параметры люминесценции $Ba_3(VO_4)_2$ в сравнении с другими ортованадатами второй группы приведены в [3, 7]. В частности, отмечено, что добавка BaF_2 к ортованадату увеличивает яркость его свечения. Возможность использования рассматриваемого соединения в качестве трехуровневого лазерного излучателя при введении в монокристалл 0.2 мол.% Mn^{+5} обсуждена в [26]. Допированные монокристаллы готовились методами Чохральского и зонной плавки. Излучение при комнатной температуре инициировалось пульсирующим возбуждением при 592 нм. Характеристики излучения позволили рекомендовать использование лазера в лампах-вспышках в качестве диода накаливания.

Температура плавления ортованадата (1690°С) определена методом высокотемпературного ДТА и подтверждена соответствующей зависимостью энтальпий образования из оксидов ортованадатов s-элементов II группы от их температуры плавления [27]. Таким образом, $Ba_3(VO_4)_2$ является самым тугоплавким из синтезированных ванадатов двухвалентных металлов.

Тетраванадат $Ba_4V_2O_9$. Имеется единственная работа, в которой приводятся доказательства, свидетельствующие, по мнению авторов, об образовании указанного соединения [15]. Ванадат изоструктурен $Sr_4V_2O_9$, кристаллизуется в тетрагональной сингонии, параметры ячейки $a = 18.75$, $c = 18.09$ Å. Синтез соединения осуществлялся по керамической технологии в стехиометрической смеси $Ba_3(VO_4)_2$ и BaO при температуре 700 °С в течение 80 ч. Об образовании индивидуального соединения, по мнению авторов, свидетельствовали ИК-спектр поглощения и рентгенограмма.

Верхняя температура стабильности не установлена, однако, судя по кривым ДТА и ТГ, при нагревании образца вплоть до 1000 °С какие-либо изменения в нем не происходят. При длительной выдержке в условиях воздушной атмосферы при 800...1000 °С $Ba_4V_2O_9$ взаимодействует с углекислым газом воздуха с образованием карбоната и ортованадата бария. В статье [28] подтверждено образование рассматриваемого соединения. В Приложении 53 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей тетраванадата бария [15, 29].

Фазовая диаграмма. За основу приведенной на рис. 20 фазовой диаграммы взята диаграмма, опубликованная в монографии [10]. Дополнительно введено соединение $Ba_4V_2O_9$, для которого,

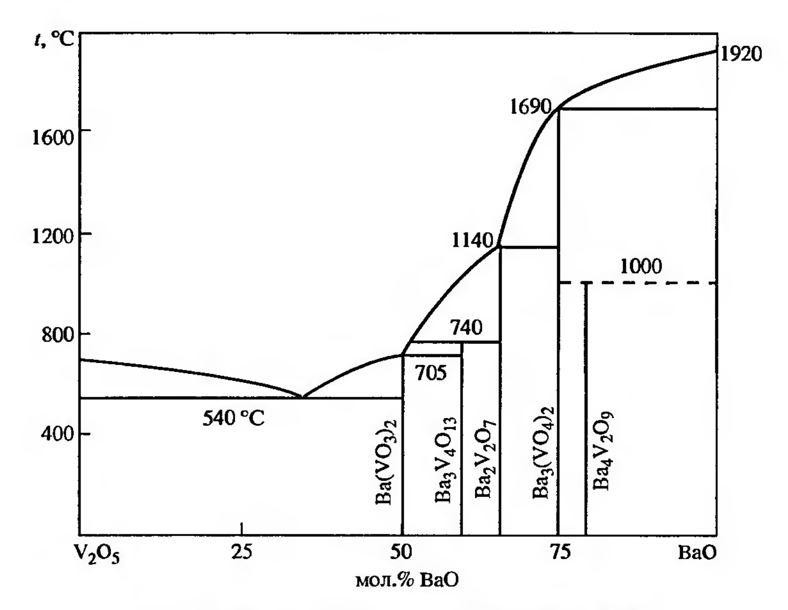


Рис. 20. Фазовая диаграмма системы $BaO–V_2O_5$

как уже отмечалось, не установлены верхняя температура стабильности и характер поведения выше 1000 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фотиев А.А., Макаров В.В., Волков В.Л., Сурат Л.Л. // Журн. неорган. химии, 1969. Т. 14, № 1. С. 277–281.
2. Фотиев А.А., Волков В.Л., Макаров В.А. // Высокотемпературная химия силикатов и окислов: Тр. Ш Всесоюз. совещ. Ленинград, 28–29 ноября 1968. Л.: Наука, 1972. С. 93–96.
3. Фотиев А.А., Шульгин Б.В., Москвин А.С., Гаврилов Ф.Ф. Ванадиевые крсталлофосфоры. Синтез и свойства. М.: Наука, 1976. 205 с.
4. Freundlich W., Erb A., Querton M., Perraund J. // C. r. Acad. Sci., 1972. V. C274, No. 2. P. 627–630.
5. Launay S., Thoret J. // C. r. Acad. Sci., 1973. V. D277, No. 6. P. 541–543.
6. Yao T., Oka Y., Naoichi Y. // Inorg. chim. acta, 1995. V. 238, No. 1–2. P. 165–168.
7. Фотиев А.А., Трунов В.К., Журавлев В.Д. Ванадаты двухвалентных металлов. М.: Наука, 1985. 168 с.
8. Алчангян С.В., Кисляков И.П. // Тр. Моск. ин-та тонкой хим. технологии, 1972. Т. II, вып. I. С. 8–12.
9. Исследования кислородных ванадиевых соединений: Тр. Ин-та химии УФАН СССР / А.А. Фотиев, М.П. Глазырин, В.Л. Волков и др. Свердловск, 1970. Вып. 22. 124 с.

10. Фотиев А.А., Слободин Б.В., Ходос М.Я. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988. 272 с.
11. Millet J.M., Parker H.S., Roth R.S. // J. Amer. Ceram. Soc., 1986. V. 69, No. 5. P. 103.
12. Gatehouse B.M., Guddat L.W., Roth R.S. // J. Sol. St. Chem., 1987. V. 71, No. 2. P. 390–395.
13. Kohemuller R., Perrand J. // Bull. Soc. Chim. France, 1964. V. 3. P. 642.
14. Головкин Б.Г. // Завод. лабор. Диагностика материалов, 2002. Т. 68, № 3. С. 19–22.
15. Головкин Б.Г., Кристаллов Л.В. // Журн. неорган. химии, 1990. Т. 35, № 1. С. 253–255.
16. [84-1458] ICDD.
17. Кристаллов Л.В., Переляева Л.А., Головкин Б.Г. // Журн. неорган. химии, 1989. Т. 34, № 10. С. 2646.
18. Hawthorne F.C., Calvo C. // J. Sol. St. Chem., 1978. V. 26, No. 4. P. 345–355.
19. [76-0612] ICDD.
20. Roble R. // Zs. anorg. allg. Chem., 1969. Bd 39. S. 608–611.
21. Redden M.J., Buerer M.J. // Zs. Kristallogr., 1969. Bd 129. S. 459–460.
22. Liu G., Greedan J.E. // J. Sol. St. Chem., 1994. V. 101. P. 274–289.
23. [82-2057] ICDD.
24. Красненко Т.И., Сырнева О.Н., Фотиев А.А. // Журн. неорган. химии, 1982. Т. 27, № 6. С. 1052–1053.
25. Grzechnik A., McMillan P.F. // Physica B, 1998. V. 252. P. 286–273.
26. Merkle L.D., Pinto A., Verdun H.R., McIntosh B. // Appl. Phys. Lett., 1992. V. 61, No. 20. P. 2386–2388.
27. Ходос М.Я., Журавлев В.Д., Фотиев А.А. // Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1978. Т. 14, № 6. С. 1138–1140.
28. Сурат Л.Л., Слободин Б.В. // Журн. неорган. химии, 2005. Т. 50, № 3. С. 524–526.
29. [47-0114]ICDD.

Глава 3
Системы $M_2^{+}O–M_2^{+}O–V_2O_5$

Рассмотренные выше двухкомпонентные системы с участием V_2O_5 и оксидов *s*-элементов служат основой для усложнения, последующеего изучения и аттестации ванадийсодержащих оксидных систем и соответствующих ванадатов. В принципе, первый шаг подобного усложнения предполагает рассмотрение следующих трехкомпонентных систем: $(M'^{+})_2O–(M''^{+})_2O–V_2O_5$, $M'^{+2}O–M''^{+2}O–V_2O_5$ и $M_2^{+}O–M^{+2}O–V_2O_5$. Анализ имеющейся в литературе весьма обширной информации об этих системах свидетельствует о том, что каждая из них характеризуется специфическим химическим поведением, характерными образующимися продуктами взаимодействия (соединениями, твердыми растворами), комплексом интересных в прикладном и научном отношении свойств, предложенными и потенциальными возможностями для их последующего использования. В указанных системах при благоприятных условиях образуются сложные ванадаты, сочетающие в катионной подрешетке различные *s*-элементы – два одновалентных, два двухвалентных или совместно одно- и двухвалентный ион. В настоящей работе рассматривается лишь одна группа оксидных систем: $M_2^{+}O–M^{+2}O–V_2O_5$, сочетающих при оксиде ванадия V_2O_5 все возможные оксиды *s*-элементов: $M_2^{+}O$, M = Li, Na, K, Rb, Cs и $M^{+2}O$, M = Mg, Ca, Sr, Ba.

Среди характерных и существенных для настоящего обзора особенностей указанных систем отметим следующие.

1. Термодинамическое равновесие в них, как правило, достигалось путем термообработки, в том числе в качестве завершающего этапа синтеза.
2. Не рассматривались образование и возможность образования двойных оксидов типа $M_x^{+}M_{1-x}^{+2}O_y$, а также соединений, включающих восстановленный или частично восстановленный ванадий. Хотя стабильные в воздушной атмосфере оксидные ванадиевые бронзы (ОВБ) щелочных металлов,

представленные на диаграммах бинарных систем M_2O–V_2O_5, на рассмотренных ниже диаграммах тройных оксидных систем также учтены.

О фазовом составе химических систем в целом, т. е. об индивидуальности соединения или о смеси соединений, судили по результатам систематического изучения фазового состава каждого из специально выбранных образцов. Рассматривались различные сочетания концентраций всех исходных компонентов, по полученным результатам строился концентрационный фазовый треугольник. Основной метод синтеза ванадатов керамический, хотя рассматривались и другие специально оговоренные приемы.

Обсуждаемый ниже материал расположен последовательно по ряду двухвалентных *s*-элементов – магний, кальций, стронций, барий. Для каждого из оксидов этих элементов рассматривались сочетания с оксидом каждого из одновалентного элемента – лития, натрия, калия, рубидия и цезия. Это позволило не только выявить статику фазообразования (реакционную способность) в каждой конкретной химической системе, но и проследить закономерности фазообразования в ряду оксидов одновалентных металлов (при постоянном MO) или в ряду оксидов двухвалентных металлов (при постоянном M_2O).

3.1. Системы M_2O–MgO–V_2O_5

Система Li_2O–MgO–V_2O_5. Имеются сведения о трех соединениях, образующихся в системе, – твердом растворе на основе метаванадатов лития и магния и двух бинарных ортованадатов [1]. Первый из указанных продуктов взаимодействия – фаза переменного состава $Li_{2-x}Mg_{x/2}V_2O_6$, x = 0–1.44 идентифицирована по трем образцам, температуры плавления и параметры ячейки которых, согласно данным авторов, незначительно меняются. Поскольку метаванадатный твердый раствор никем не подтвержден, а приводимые в [1] доказательства не убедительны, формирование указанного соединения представляется недоказанным.

Ортованадат $LiMgVO_4$. Существование изученного соединения многократно подтверждено [1–5 и др.]. Кристаллизуется в орторомбической системе, пространственная группа *Cmcm*, параметры элементарной ячейки a = 5.6283(6), b = 8.6123(8), c = 6.2381(7) Å [2, 6]. Образец для исследования получен термообработкой смеси порошков Li_2CO_3, MgO и V_2O_5. Соединение не является структурным аналогом оливина, как об этом свиде-

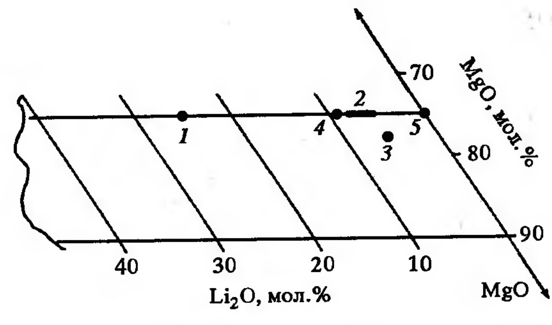
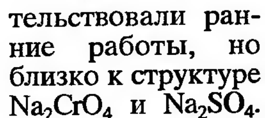


Рис. 21. Фрагмент фазовой диаграммы системы Li_2O–MgO–V_2O_5 в субсолидусной области: *1* – $LiMgVO_4$; *2* – $Li_{2x}Mg_{1.5-x}VO_4$, 0.10 < x < 0.15; *3* – $Li_3Mg_{18}V_{11}O_{47}$; *4* – $LiMg_4(VO_4)_3$; *5* – $Mg_3(VO_4)_2$



тельствовали ранние работы, но близко к структуре Na_2CrO_4 и Na_2SO_4. В Приложении 54 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей $LiMgVO_4$ [3, 6]. Полиморфизм не зафиксирован, однако при воздействии высокого давления отмечен переход в структуру шпинели с параметром a = 8.27 Å [5, 7]. Указана [3] возможность образования на основе ортованадата фазы переменного состава $Li_{1-y}Mg_{1+0.5y}VO_4$, $0 < y < 0.06$.

Тонкий порошок $LiMgVO_4$ окрашен в светло-бежевый цвет, как и описанный ниже другой ортованадат лития и магния. При обсуждении природы люминесцентного перехода ванадий-кислородной группы отмечено, что спектр испускания соединения состоит из полосы, полуширина которой равна 0.4–0.5 эВ. Предположено, что желтая люминесценция, возникающая при УФ-облучении, обусловлена переходами внутри группы VO_4^{-3} [5]. Температура плавления (возможно, инконгруэнтного) составляет 1041 °С [3], по другим данным – 1020 °С [1].

Ортованадат $LiMg_4(VO_4)_3$. В концентрационном интервале $LiMgVO_4$–$Mg_3(VO_4)_2$ и вблизи ортованадата магния зафиксировано несколько соединений (рис. 21): $Li_{2x}Mg_{1.5-x}VO_4$, $0.10 < x < 0.15$ [3], $Li_3Mg_{18}V_{11}O_{47}$ [8], $LiMg_4(VO_4)_3$ [9]. Анализ интенсивностей и положений линий рентгенограмм этих соединений показал их подобие. Этот факт, а также наличие в родственной системе Na_2O–MgO–V_2O_5 в указанной области единственного соединения $NaMg_4(VO_4)_3$ [10] позволили сделать вывод [4, 11] о том, что в рассматриваемой системе формируется лишь ортованадат лития и магния состава $LiMg_4(VO_4)_3$.

Параметры тетрагональной (пространственная группа $I\bar{4}2d$) ячейки a = 6.86707(2), c = 18.9545(1) Å [11]. Порошкообразный образец для исследования готовили керамическим способом (смесь Li_2CO_3, MgO и V_2O_5, таблетирование, отжиг с промежуточными перешихтованиями и брикетированиями, 600 °С, 30 ч,

800 °C, 100 ч). Сделан вывод о изоструктурности литий- и натрийсодержащих изоформульных соединений, а также о том, что аналогичные соединения с более тяжелыми щелочными металлами, в силу кристаллохимических особенностей их строения, вряд ли возможны.

В Приложении 55 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей $LiMg_4(VO_4)_3$ [11]. У соединения, судя по [3], возможен полиморфизм (~ 1011 °C при нагревании, ~ 857 °C при охлаждении), плавление происходит вблизи температуры 1170 °C.

Фазовая диаграмма. В литературе, посвященной системам $M_2^{+}O–M^{+2}O–V_2O_5$, практически отсутствуют работы, в которых рассматривается термическое поведение систем в целом, поэтому отсутствуют фазовые диаграммы с температурной шкалой. Редко встречаются также термически охарактеризованные фрагменты указанных систем (квазибинарные системы, вторичные трехкомпонентные системы и др.). Как правило, приводятся лишь изотермические сечения, отнесенные ко всему концентрационному треугольнику системы, или разные по температуре сечения, соответствующие температуре солидуса каждой вторичной трехкомпонентной системы.

Температура солидуса вторичной системы, как известно, должна быть ниже, чем температуры плавления (в том числе перитектического) каждого компонента этой системы, а также температуры бинарных эвтектик и, как правило, совпадать с температурой тройной эвтектики. В общем виде на фазовой диаграмме исходной трехкомпонентной системы должно быть столько температур, отнесенных к площадкам солидуса, сколько по результатам триангуляции вторичных трехфазных систем образуется в указанной системе. В этом случае построенную по результатам твердофазного отжига (без плавления) смесей компонентов диаграмму обычно относят к субсолидусным температурам.

На подобных фазовых диаграммах состояния, как правило, отсутствует информация о перитектических трансформациях, о полиморфных превращениях; часто небольшие области гомогенности заменяются на диаграмме точками с фиксированными конкретными составами и т. д. Однако несмотря на это, диаграммы свидетельствуют о реакционной способности компонентов системы, о природе продуктов их термостимулированного взаимодействия, о химическом и фазовом состоянии системы, находящейся в термодинамическом равновесии.

Фазовая диаграмма системы $Li_2O–MgO–V_2O_5$ исследовалась дважды, причем первая из них, опубликованная в 1988 г. и отнесенная к 550 °C, содержит, как уже отмечалось, три тройных соединения – твердый раствор $Li_{2-x}Mg_{x/2}V_2O_6$, ортованадат $LiMgVO_4$ и соединение $Li_3Mg_{18}V_{11}O_{47}$ [1].

Вторично диаграмма, справедливая для субсолидусных температур, опубликована в 2004 г. [4]. Образцы для аттестации и построения фазовой диаграммы (как и для большинства исследованных нами и приведенных ниже трехкомпонентных диаграмм) готовили твердофазным отжигом (печь “Naber”) тщательно перетертых смесей, в том числе брикетированных, Li_2CO_3, MgO и V_2O_5 квалификации ос.ч. при температурах на 10–15 град ниже, чем температура плавления или распада продуктов взаимодействия. Длительность отжига, сопровождаемого неоднократными перешихтовками, достигала 100–130 ч. В ряде случаев в качестве исходных компонентов использовали предварительно приготовленные ванадаты лития и магния. На каждом предполагаемом сечении диаграммы синтезировано и исследовано не менее трех образцов, в каждом предполагаемом трехфазном концентрационном поле – не менее двух. Главное внимание уделялось достижению термодинамического равновесия системы и получению однофазных двойных ванадатов.

Фазовый состав образцов устанавливали с помощью дифрактометра ДРОН-2 (CuK_α-излучение), используя картотеку JCPDS-ICDD. Все рентгенографические исследования новых соединений проводили на рентгеновском автодифрактометре STADI-P (STOE, Germany), при CuK_α-излучении, на монохроматоре из пиролитического графита на вторичном пучке; внутренний стандарт – α-Al_2O_3, внешний – кремний. Дифрактограммы снимали при комнатной температуре в интервале углов $2° \le 2\Theta \le 120°$ при шаге 0.02°. Полученные данные обрабатывали с использованием пакета прикладных программ STOE SOFTWARE. Критерии качества выполненного индицирования дифрактограмм контролировали с помощью программы NBS.AIDS83.

Представленная на рис. 22 фазовая диаграмма системы $Li_2O–MgO–V_2O_5$ [4] имеет ряд особенностей:

1. Для системы характерно формирование двух описанных двойных ортованадатов лития и магния $LiMgVO_4$ и $LiMg_4(VO_4)_3$.
2. Отсутствует квазибинарное сечение $LiVO_3–Mg(VO_3)_2$. В термообрабатываемой смеси этих соединений происходит распад ванадий-кислородных метагруппировок и формирование

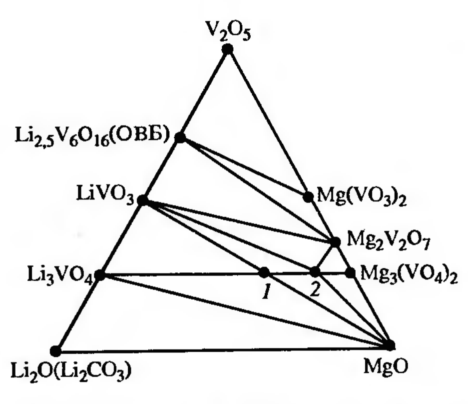


Рис. 22. Фазовая диаграмма системы $Li_2O(Li_2CO_3)–MgO–V_2O_5$: *1* – $LiMgVO_4$, *2* – $LiMg_4(VO_4)_3$

двух новых соединений – пированадата магния $Mg_2V_2O_7$ и оксидной ванадиевой бронзы лития $Li_{2.5}V_6O_{16}$.

3. Показана возможность совместного существования в атмосфере воздуха ОВБ лития и ванадатов магния $Mg(VO_3)_2$ и $Mg_2V_2O_7$.

4. Отсутствие в системе $Li_2O–V_2O_5$ пированадата лития объясняет отсутствие в тройной системе квазибинарного пированадатного сечения.

Система $Na_2O–MgO–V_2O_5$. В разное время сообщалось о формировании в системе нескольких разных по составу двойных ванадатов натрия и магния – метаванадата $NaMg(VO_3)_3$ [12], ортованадатов $NaMgVO_4$ [13], $Na_6Mg_3(VO_4)_4$ [10] и $NaMg_4(VO_4)_3$ [9], а также соединения $Na_6Mg_2V_4O_{15}$ [14]. К настоящему времени подтвержденными и аттестованными остались два из указанных соединений.

Ванадат $Na_6Mg_2V_4O_{15}$. В единственной опубликованной работе [14] соединение названо «бис(ванадат)пированадат», его формула развернута по аниону $Na_6Mg_2(VO_4)_2(V_2O_7)$. Однофазный порошок приготовлен в атмосфере воздуха твердофазной реакцией в смеси Na_2CO_3, MgO и V_2O_5 при 500 °С в течение 36 ч. Монокристалл ванадата получен при плавлении приготовленного порошка и медленном охлаждении плава в выключенной печи.

Соединение формируется в орторомбической структуре, пространственная группа *Pnma*, параметры элементарной ячейки $a = 17.080(3)$, $b = 14.6910(18)$, $c = 5.5356(7)$ Å. Структура содержит тетраэдры VO_4 и октаэдры MgO_6, соединенные углами и формирующими комплексный трехразмерный каркас. Половина тетраэдров соединена с октаэдрами MgO_6, а остальные с помощью совместных углов образуют пированадатные группировки V_2O_7 со статистически беспорядочной ориентацией.

Авторы [14] в своей работе уточнили ранее приводимую [4, 10] близкую по составу формулу $Na_6Mg_2(VO_4)_{15}$. Близость химического и фазового состава двух указанных соединений позволяет без большой погрешности относить характеристики псевдосоединения «$Na_6Mg_3(VO_4)_4$» к соединению $Na_6Mg_2V_4O_{15}$ [14]. Это касается белого цвета растертого порошка, температуры плавления (690 °С), оптических характеристик (показатели преломления $N_g = 1.850$, $N_m = 1.840$, $N_p = 1.820$) и других свойств. Значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей для $Na_6Mg_2V_4O_{15}$ в литературе отсутствуют; в Приложении 56 приведены указанные характеристики псевдосоединения «$Na_6Mg_3(VO_4)_4$», поскольку, по мнению авторов [14], они практически совпадают с данными $Na_6Mg_2V_4O_{15}$.

Близки также химические процессы формирования цитируемых выше двух соединений. С этой точки зрения правомерно перенести процессы образования [15] цитированного выше двойного псевдованадата $Na_6Mg_3(VO_4)_4$ (а также $NaMg_4(VO_4)_3$) при термообработке в политермическом режиме стехиометрических смесей Na_2CO_3, MgO и V_2O_5 (0.5:4:1.5). Первичными продуктами твердофазного процесса являются ОВБ натрия β-типа (330…350 °С) и метаванадат магния $Mg(VO_3)_2$ (500 °С). Последующее образование локальных эвтектических жидких фаз усложняет и ускоряет ход процесса, протекающего в направлении увеличения содержания *s*-элемента в каждом очередном продукте. Последовательность появления продуктов взаимодействия можно представить схемой

$$\left.\begin{array}{l} Na_2CO_3 \\ \\ V_2O_5 \\ MgO \end{array}\right| \begin{array}{l} \to Na_xV_2O_5 \to Na_{x+2x}V_6O_{16-y} \to \\ \to NaVO_3 \to Na_4V_2O_7 \to \\ \to Mg(VO_3)_2 \to Mg_2V_2O_7 \to \end{array} \Bigg| \to «Na_6Mg_3(VO_4)_4» \to NaMg_4(VO_4)_3$$

Ванадат $NaMg_4(VO_4)_3$. Соединение подтверждено во всех работах, посвященных исследованию системы $Na_2O–MgO–V_2O_5$. Сингония кристаллов тетрагональная, параметры ячейки $a = 6.890(1)$, $c = 19.292(3)$ Å, пространственная группа $I\bar{4}2d$ [9, 16]. Порошок соединения получен отжигом стехиометрической смеси Na_2CO_3, MgO и NH_4VO_3, а монокристалл – путем длительного охлаждения расплавленного порошка.

Атомы ванадия в структуре имеют тетраэдрическое кислородное окружение, атомы магния – октаэдрическое. Тетраэдры

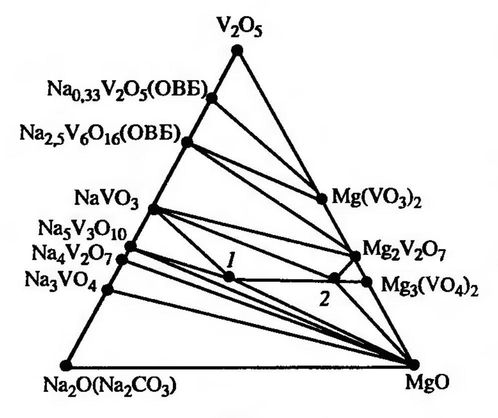


Рис. 23. Фазовая диаграмма системы $Na_2O(Na_2CO_3)–MgO–V_2O_5$: *1* – $Na_6Mg_2V_4O_{15}$; *2* – $NaMg_4(VO_4)_3$

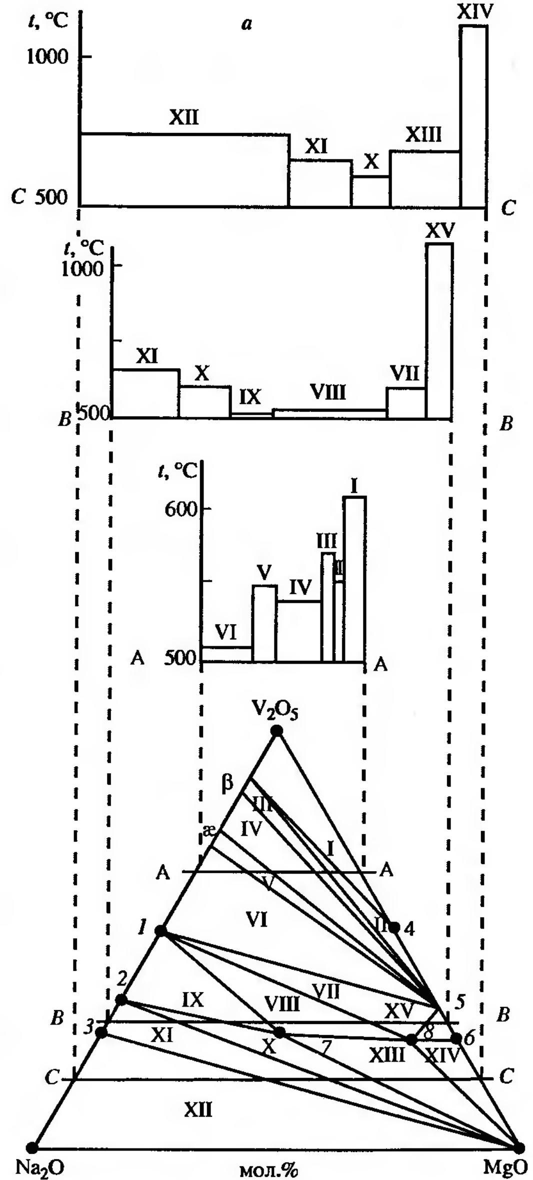
и октаэдры, соединяясь общими ребрами и вершинами, образуют каркас, в котором можно выделить спиралеобразные цепи сопряженных по ребрам MgO_6-октаэдров. В пустотах каркаса располагаются атомы натрия с кислородным окружением из восьми атомов. Полиэдр атома натрия можно описать как тригональную призму со сломанными по диагонали верхним и нижним основаниями.

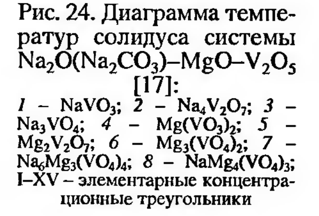
В Приложении 57 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей ванадата $NaMg_4(VO_4)_3$ [9, 16]. В статье [10] дана краткая характеристика кристаллов соединения – указаны показатели преломления $N_g = 2.030$, $N_m = 1.950$, $N_p = 1.900$ и установлено, что в сечении $N_g–N_p$ наблюдается прямое погасание с положительным удлинением и чрезвычайно высокое двупреломление.

Фазовая диаграмма. Трехкомпонентная фазовая диаграмма системы $Na_2O–MgO–V_2O_5$ для субсолидусной области температур, вкючающая двойные ванадаты $Na_6Mg_2V_4O_{15}$ и $NaMg_4(VO_4)_3$, представлена на рис. 23.

Указанная диаграмма легла в основу при экспериментальном установлении температур солидуса не образующей твердые растворы системы $Na_2O–MgO–V_2O_5$ [17]. Основной предпосылкой ее построения является независимость температуры появления эвтектического расплава в границах каждой элементарной системы от состава равновесного образца. Авторами в каждой элементарной системе синтезировано и исследовано не менее трех равновесных образцов. Для наглядности диаграмма (рис. 24) представлена в виде температурных графиков, адекватных трем сечениям (А–А, В–В, С–С) субсолидусного разреза диаграммы состояния трехкомпонентной системы. Особенностью диаграммы температур солидуса, опубликованной в 1978 г., является отсутствие некоторых ванадатов, наличие областей гомогенности у ОВБ натрия и некоторые другие моменты. Диаграмма свидетельствует о том, что наиболее тугоплавкие составы формируются при повышеном содержании MgO, а наиболее легкоплавкие – в составах, включающих наибольшее количество оксида ванадия V_2O_5. Полученная информация использована при разработке приемов уменьшения и предотвращения упомянутой выше нефтезольной коррозии котельных агрегатов.

Керби и Вильсон [18], используя определенные ими экспериментальные зависимости «температура–состав» трех квазибинарных сечений




Рис. 24. Диаграмма температур солидуса системы $Na_2O(Na_2CO_3)–MgO–V_2O_5$ [17]: *1* – $NaVO_3$; *2* – $Na_4V_2O_7$; *3* – Na_3VO_4; *4* – $Mg(VO_3)_2$; *5* – $Mg_2V_2O_7$; *6* – $Mg_3(VO_4)_2$; *7* – $Na_6Mg_3(VO_4)_4$; *8* – $NaMg_4(VO_4)_3$; I–XV – элементарные концентрационные треугольники

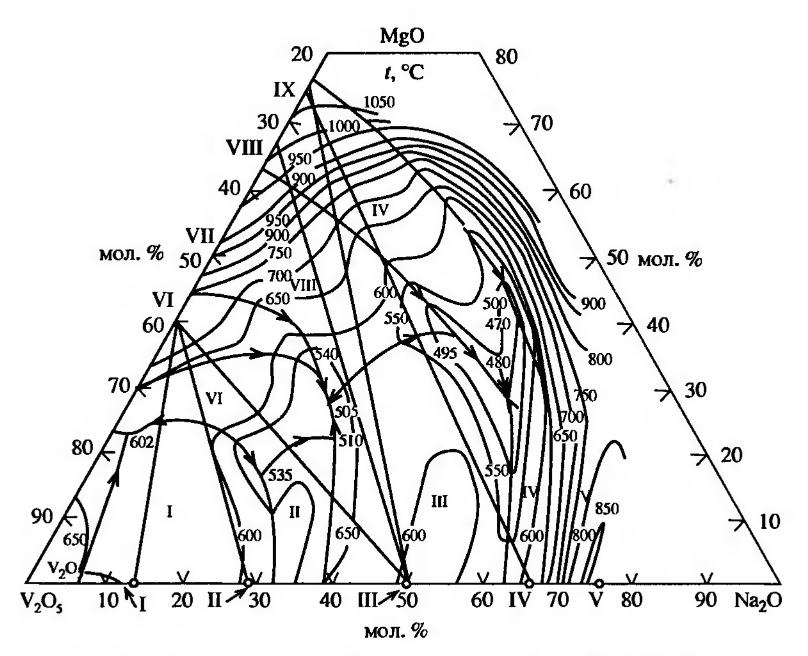


Рис. 25. Тройная фазовая диаграмма системы $Na_2O–MgO–V_2O_5$.
Состав двойных фаз: I – $Na_2O{\cdot}xV_2O_4(6-x)V_2O_5$; II – $5Na_2O{\cdot}xV_2O_4(12-x)V_2O_5$; III – $NaVO_3$; IV – $Na_4V_2O_7$; V – Na_3VO_4; VI – $Mg_3V_6O_{17}$; VII – MgV_2O_6; VIII – $Mg_2V_2O_7$; IX – $Mg_3(VO_4)_2$ [18]

$V_2O_5–(NaMg)_2O_3$, $V_2O_5–Na_2MgO_2$ и $V_2O_5–Na_4MgO_3$, а также экспериментально полученные координаты нонвариантных точек (двойных и тройных эвтектик и перитектик), рассчитали на ЭВМ изотермы и линии двойных эвтектик, на основании чего ими построена диаграмма поверхности ликвидуса тройной системы $Na_2O–MgO–V_2O_5$ (рис. 25). Из-за крайней ограниченности достоверных (на время исследования) сведений о системе, использованных для расчета, представленную схему нельзя признать достаточно корректной.

Система $K_2O–MgO–V_2O_5$. Доказано формирование двух двойных ванадатов калия и магния – $K_2Mg(VO_3)_4$ и $K_2MgV_2O_7$. Сведения о них весьма скудные.

Ванадат $K_2Mg(VO_3)_4$. Впервые информация о соединении приведена в работе [19]. Эти сведения вместе со значениями межплоскостных расстояний *d* и относительных интенсивностей I/I_0 двойного ванадата воспроизведены в каталоге ICDD [20]. Однако в 2000 г. появилась информация [21] о том, что приведенные в [19, 20] рентгенографические данные представляют собой сумму рефлексов трех фаз – $K_3V_5O_{14}$, KVO_3 и $Mg(VO_3)_2$. Здесь же доказывается, что индивидуальное соединение $K_2Mg(VO_3)_4$ действительно существует, но характеризуется оно другим набором *d* и I/I_0 (Приложение 58).

Равновесный образец этого ванадата приготовлен [21] плавлением стехиометрической смеси K_2CO_3, MgO и V_2O_5, гомогенизацией охлажденного образца и длительной (70 ч) термообработкой в твердофазном режиме. Структурное исследование $K_2Mg(VO_3)_4$ не проводилось. Плавится соединение без разложения при 620°C.

Ванадат $K_2MgV_2O_7$. Структура соединения описана в публикациях [22–25], практически повторяющих друг друга. Параметры тетрагональной ячейки $a = 8.38(2)$, $c = 11.36(2)$ Å, пространственная группа $P4_2/mnm$. Структура, построенная из MgO_4-тетраэдров, V_2O_7-пирогрупп, $K_{(1)}$- и $K_{(2)}$- восьмивершинников, производная от акерманита. Кристаллографические характеристики приведены в Приложении 59. Синтез соединения проводился твердофазным отжигом (550...600 °C) смеси $KHCO_3$, MgO и NH_4VO_3 соответствующей стехиометрии. Монокристалл формировался при охлаждении расплава (температура инконгруэнтного плавления 660 °C) этого соединения со скоростью 50 град/ч.

Фазовая диаграмма. На рис. 26 приведена опубликованная в 2004 г. [21] фазовая диаграмма в субсолидусной области для системы $K_2O–MgO–V_2O_5$. Обращает на себя внимание наличие изоанионных равновесий $KVO_3–K_2Mg(VO_3)_4$ и $K_4V_2O_7–K_2MgV_2O_7$ и отсутствие изоанионных равновесий $Mg(VO_3)_2$– $K_2Mg(VO_3)_4$ и $Mg_2V_2O_7$– $K_2MgV_2O_7$. В последнем случае при термообработке указанных смесей происходит взаимодействие изоанионных соединений и установление равновесия ванадатов с различающимися анионными группировками.

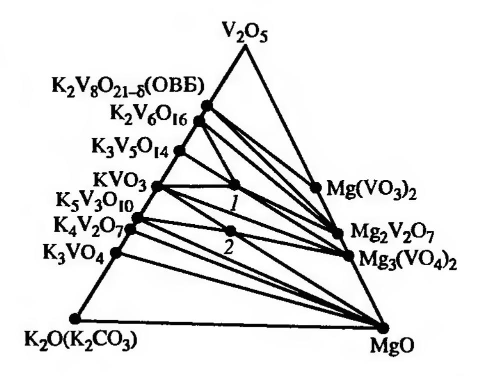


Рис. 26. Фазовая диаграмма системы $K_2O(K_2CO_3)–MgO–V_2O_5$ [4]:
1 – $K_2Mg(VO_3)_4$; *2* – $K_2MgV_2O_7$

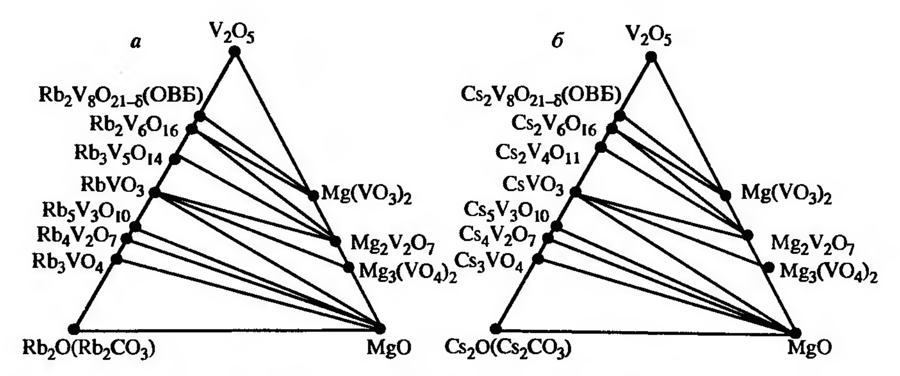


Рис. 27. Фазовые диаграммы систем $Rb_2O(Rb_2CO_3)–MgO–V_2O_5$ (*а*) и $Cs_2O(Cs_2CO_3)–MgO–V_2O_5$ (*б*) [4]

Системы $Rb_2O–MgO–V_2O_5$ и $Cs_2O–MgO–V_2O_5$. Образование двойных ванадатов не обнаружено [4]. Фазовые диаграммы систем представлены на рис. 27.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chang L.L.Y., Wang F.Y. // J. Am. Ceram. Soc., 1988. V. 71, No. 8. P. 689–693.
2. Barbier J. // Eur. J. Solid St. Inorg. Chem., 1988.V. 25. P. 609.
3. Torres-Trevino G., Lachowski E.E., West A.R. // J. Mater. Sci. Letters, 1986. V. 5, No. 6. P. 615–616.
4. Слободин Б.В., Сурат Л.Л. // Неорган. материалы, 2004. Т. 40, № 2. С. 232–238.
5. Ronde H., Blasse G. // J. Solid St. Chem., 1976. V. 17, No. 3. P. 339–341.
6. [78-2263] ICDD.
7. Blasse G. // J. Inorg. Nucl. Chem., 1963. V. 25. P. 230–231.
8. [46-0183] ICDD.
9. Мурашова Е.В., Великодный Ю.А., Трунов В.К. // Журн. структурной химии, 1988. Т. 29, № 4. С. 182–184.
10. Слободин Б.В., Шарова Н.Г., Глазырин М.П., Фотиев А.А. // Журн. неорган. химии, 1978. Т. 23, № 8. С. 2202.
11. Тютюнник А.П., Зубков В.Г., Сурат Л.Л., Слободин Б.В. // Журн. неорган. химии, 2004. Т. 49, № 4. С. 609–616.
12. Глазырин М.П., Ивакин А.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1974. Т. 10, № 12. С. 2232–2233.
13. Paques-Ledent M.-T. // C. r. Acad. sci., 1972. T. 274C, No. 24. P. 1998–2000.
14. Mitiaev A., Mironov A., Shpanchenko R., Antipov E. // Acta Cryst., 2004. V. C60. P. i56–i58.
15. Слободин Б.В., Шарова Н.Г., Устьянцев В.М., Киселева Н.В. // Журн. неорган. химии, 1987. Т. 32, № 6. С. 1473–1475.

16. [79-0672] ICDD.
17. Слободин Б.В., Тугова Н.П., Фотиев А.А. и др. // Журн. неорган. химии, 1979. Т. 24, № 5. С. 1400–1403.
18. Kerby R.S., Wilson J.R. // Can. J. Chem., 1973. V. 51. P. 1032–1040.
19. Глазырин М.П., Ивакин А.А., Алямовский С.И. // Журн. неорган. химии, 1975. Т. 20, № 4. С. 1081–1084.
20. [31-1047] ICDD.
21. Слободин Б.В. // Журн. неорган. химии, 2000. Т. 45, № 11. С. 1902–1903.
22. Gabelica-Robert M. // C. r. Acad. Sci. Paris, 1981. T. 293, Ser. II, No. 7. P. 497–499.
23. Мурашова Е.В., Великодный Ю.А., Трунов В.К. // Журн. неорг. химии, 1988. Т. 33, № 6. С. 1593–1595.
24. [34-0449] ICDD.
25. [84-1806] ICDD.

3.2. Системы $M_2O–CaO–V_2O_5$

В системах, где M = Na, K, Rb, Cs, на основе ортованадата кальция образуются твердые растворы замещения состава $Ca_{3-x}M_{2x}(VO_4)_2$, $0 \le x \le 0.14$ [1]. В таблице приведены параметры ячейки их крайних составов (ромбоэдрическая решетка, простр. группа *R*3*c*).

Описанное в [4] монокристаллическое соединение $KCa_{10}V_7O_{28}$, изоструктурное $Ca_3(VO_4)_2$ следует расценивать как компонент приведенного выше K–Ca-содержащего твердого раствора.

Система $Li_2O–CaO–V_2O_5$. Заявлено о получении двойного ортованадата лития и кальция состава $LiCaVO_4$, опубликованы значения *I*/*d* [5]. Структура соединения не изучена, а синтез никем не воспроизведен. Попытка получения соединения через плавление смеси Li_3VO_4 и $Ca_3(VO_4)_2$ и последующее медленное охлаждение плава в выключенной печи, предпринятая другими исследователями, не привела к успеху.

На рис. 28 [1] приведена фазовая диаграмма системы $Li_2O–CaO–V_2O_5$, свидетельствующая об отсутствии в системе

Параметры ячейки твердых растворов $Ca_{3-x}M_{2x}(VO_4)_2$

M; *x*	*a*, Å	*c*, Å	Источник
x = 0	10.809	38.028	[2]
Na, *x* = 0.14	10.812	38.075	[3]
K, *x* = 0.14	10.830	37.860	[4]
Rb, *x* = 0.14	10.881	37.924	[1]
Cs, *x* = 0.14	10.912	37.912	[1]

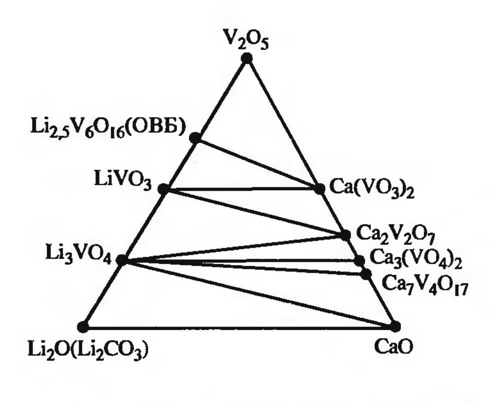


Рис. 28. Фазовая диаграмма системы $Li_2O(Li_2CO_3)–CaO–V_2O_5$ [1]

двойных ванадатов лития и кальция.

Система $Na_2O–CaO–V_2O_5$. Два двойных ванадата натрия и кальция состава $Na_2CaV_2O_7$ и $Na_4Ca_{12}(V_2O_7)_7$ [6–8], опубликованные в 1987 г., при последующих исследованиях не подтвердились. К настоящему времени доказано формирование пяти индивидуальных соединений – $Na_2Ca(VO_3)_4$, $Na_3Ca_2V_3O_{11}$, $Na_2Ca_7(V_2O_7)_4$, $NaCaVO_4$ и $NaCa_4(VO_4)_3$. Зафиксировано также образование нескольких фаз переменного состава. В квазибинарной системе $NaVO_3–Ca(VO_3)_2$ формируются ограниченные твердые растворы на основе обоих метаванадатов протяженностью 0–5 мол.% $Ca(VO_3)_2$ и 0–17 % $NaVO_3$ [6, 9, 10]. На основе ортованадата кальция, как указано выше, получен твердый раствор замещения состава $Ca_{3-x}Na_{2x}(VO_4)_2$.

Метаванадат $Na_2Ca(VO_3)_4$. Соединение кристаллизуется в тетрагональной решетке, пространственная группа *P4/nbm*, параметры элементарной ячейки a = 10.43849(6), c = 4.93873(5) Å. В Приложении 60 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей двойного метаванадата [6, 11]. В тонком порошке метаванадат имеет окраску типа «слоновая кость».

ИК-спектр соединения существенно отличается от спектров всех известных метаванадатов, что свидетельствует о новом структурном типе полученного соединения [12]. Полосы при 950, 928 и 908 $см^{-1}$ принадлежат колебаниям связей V–O концевых групп VO_2 длиной 1.65–1.67 Å, широкая интенсивная полоса при 790 $см^{-1}$ и узкие полосы при 588 и 544 $см^{-1}$ относятся соответственно к антисимметричному и симметричному валентным колебаниям мостиков VOV, изогнутых под углом 130 и 150°. Наличие в структуре двойных цепей тригональных бипирамид VO_5 или октаэдров VO_6 исключено. Ванадий-кислородная подрешетка $Na_2Ca(VO_3)_4$ не содержит также бесконечных цепочек, соединенных вершинами тетраэдров VO_4, характерных для структур метаванадатов других щелочных металлов.

Изучение кинетики образования двойного метаванадата в термообрабатываемых твердофазных смесях (Na_2CO_3, $CaCO_3$, V_2O_5 и $NaVO_3$, $Ca(VO_3)_2$) отжигом в изо- и политермическом режимах, а также методом Тубанда позволило установить, что фазообразование в рассмотренных системах идет за счет преимущественного массопереноса ионов натрия [13]. По температурной зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости чистого соединения предположено [10] наличие в нем сегнетоэлектрического перехода при 510 °C. Соединение плавится с разложением на кристаллы пированадата кальция и расплав, который в ходе охлаждения формирует кристаллическую ОВБ натрия æ-типа.

Измерены некоторые параметры экситонного люминесцентного спектра $Na_2Ca(VO_3)_4$ (наряду с другими представителями группы $M_2^{+}M^{+2}(VO_3)_4$): максимумы зоны люминесценции, полуширина и относительная интенсивность при фото-, рентгеновском и электронном возбуждении. Высказано мнение, что природа центров свечения в этих соединениях связана с релаксацией (распадом) электронного возбуждения на дефектах решетки вблизи блоков $[V_4O_{12}]$, на F- и F^--центрах окраски, на дырочных O^--центрах, на кислородных $O_\square$ вакансиях или на других агрегатных дефектах [14].

Ванадат $Na_3Ca_2V_3O_{11}$. Соединению, впервые идентифицированному с расшифровкой структуры в 1988 г. [15], посвящено, кроме упомянутой, еще две публикации [12, 16].

Параметры моноклинной ячейки – a = 23.791(4), b = 8.706(2), c = 10.891(8) Å, β = 109.74(1)°, пространственная группа *C2/c* [15]. Монокристалл для исследования получен при термообработке (650 °C) смеси Na_2CO_3, $CaCO_3$ и NH_4VO_3, взятой в соотношении 1:1:2, и при последующем промывании образца холодной водой в целях удаления из него примеси метаванадата натрия. Единственной фазой после промывания был ванадат, состав которого установлен авторами [15] как $Na_3Ca_2(VO_4)(V_2O_7)$. Порошок соединения формируется также при отжиге (600 °C) стехиометрических количеств упомянутых реактивов. Основные рентгенометрические данные ванадата ($d_{эксп}$, I/I_0) [15, 16] приведены в Приложении 61.

Каркас структуры $Na_3Ca_2V_3O_{11}$ построен из $V_2O_7^{4-}$, VO_4^{3-}-групп и связанных с ними полиэдров атомов кальция трех типов: $Ca(1)O_8$ (тетрагональная антипризма), $Ca(2)O_6$ и $Ca(3)O_6$ (октаэдры разной степени искаженности). Пустоты каркаса занимают

атомы натрия – КЧ Na(1)6, КЧ Na(2)7, КЧ Na(3)6. Практически те же данные получены при анализе колебательных ИК- и КР-спектров ванадата [12, 17]. Согласно оценке частот колебаний связей V–O по их межатомным расстояниям, полосы ИК-спектра в области 928–860 $см^{-1}$ следует отнести к валентным колебаниям концевых групп VO_3 аниона $V_2O_7^{-4}$, а полосу при 800 $см^{-1}$ с плечом 820 $см^{-1}$ – к валентным колебаниям аниона VO_4^{-3}.

Пированадат $Na_2Ca_7(V_2O_7)_4$. Синтез и идентификация соединения описаны в единственной статье [12], в которой оно упоминается. Синтез осуществлен термообработкой гомогенизированной смеси $21NaNO_3 + 12Ca_2V_2O_7 + 8.5V_2O_5$ (480 °C, 50 ч) с последующим отмыванием водой находящейся в образце примеси метаванадата натрия. Анализ нерастворившегося осадка на натрий, кальций и ванадий соответствовал формуле $Na_2Ca_7(V_2O_7)_4$, которая совпала со стехиометрией точки пересечения сечений $Na_2Ca(VO_3)_4$–$Ca_3(VO_4)_2$ и $Ca_2V_2O_7$–$Na_4V_2O_7$ на фазовой диаграмме системы Na_2O–CaO–V_2O_5.

ИК-спектроскопия также подтвердила индвидуальнось соединения. Его спектр, близкий спектру ванадата $Na_3Ca_2V_3O_{11}$, может свидетельствовать о том, что оба соединения включают различно искаженные пированадатные группировки. Окончательное суждение о составе и структуре соединения можно сделать лишь после специального прецизионного структурного исследования.

В смеси $Na_2CO_3 + 7CaCO_3 + 4V_2O_5$ при скорости нагрева 5 град/мин формирование двойного пированадата заканчивается непосредственно перед его плавлением (880 °C, конгруэнтный процесс), а при длительном изотермическом (50–60 ч) отжиге это соединение становится однофазным при температурах не ниже 600 °C. Рентгеновская характеристика двойного ванадата приведена в Приложении 62 [12].

Ортованадат $NaCaVO_4$. Подробно описана, неоднократно воспроизведена и структурно аттестована низкотемпературная модификация соединения (α-$NaCaVO_4$), кристаллизующаяся в орторомбической сингонии, пространственной группе *Cmcm*, a = 5.8726(2), b = 9.3028(3), c = 7.1526(3) Å [18, 19]. Структура стабильна до 800 °C [20]. Октаэдры CaO_6, согласно нейтронографическому исследованию [18], соединяются ребрами в цепи, проходящими в направлении оси c и связанными между собой за счет общих вершин с тетраэдрами VO_4. В пустотах образованного каркаса располагаются атомы натрия в сильно искаженном

тетраэдрическом окружении. Структура, соответствующая типу Na_2CrO_4 (II), близка структуре $CrVO_4$.

Соединение в порошке белого цвета для указанного выше исследования получено термообработкой (600 K, 30 мин + 973 K, 2 дня + 773 K, неделя) смеси оксалата натрия, $CaCO_3$ и V_2O_5. Рентгеновские характеристики α-$NaCaVO_4$ приведены в Приложении 63 [20, 21].

Подробно описаны люминесцентные спектры ортованадата натрия и кальция (наряду с другими соединениями типа $M^{+}M^{+2}VO_4$, M^{+} = Na, K, Rb, Cs, M^{+2} = Ca, Sr, Ba, Cd, всего рассмотрено 16 соединений) [22]. Эти составы обнаруживают довольно яркую люминесценцию в области 480–520 нм. Полуширина полос составляет 90–110 нм. Приведены основные характеристики указанных соединений, показано, что катион щелочного или щелочно-земельного металла слабо влияет на положение максимума полосы излучения.

Ионы редких земель, введенные в двойные ванадаты $M^{+}M^{+2}VO_4$ (Ln^{+3} = Eu, Sm, Er, Dy, Nd), обладают люминесценцией. В частности, широкая полоса в области 220–360 нм в спектре возбуждения Eu^{+3} в $NaCaVO_4$ обусловлена поглощением энергии возбуждения за счет ионов VO_4^{-3} и переноса VO_4^{-3}–Eu^{+3}. Узкие селективные полосы в длинноволновой области соответствуют возбуждению непосредственно уровней активаторов. Рассмотрена [22] структура центра свечения в соединении $NaCaVO_4$–Eu^{+3}. Характеристики термостимулированной люминесценции (облучение при пониженных температурах светом или реттеновским излучением) ванадатов $M^{+}M^{+2}VO_4$, в том числе $NaCaVO_4$, приведены в работе Б.В. Шульгина с сотр. [23].

Сведения о высокотемпературной форме двойного ортованадата натрия и кальция (γ-$NaCaVO_4$) ограничиваются одной публикацией [20]. Авторы, используя высокотемпературную рентгеновскую установку, обнаружили у соединения обратимое полиморфное превращение, происходящее при 800 °C. Зафиксированная при 820 °C рентгенограмма позволила установить, что γ-$NaCaVO_4$ кристаллизуется в гексагональной структуре, пространственная группа $P\bar{3}m1$, a = 5.57, c = 7.33 Å [20, 24]. В этих же источниках представлены рентгенографические характеристики указанной модификации (Приложение 64).

Группа исследователей [6], изучая двойной ортованадат при повышенных температурах (ДТА, политермы электропроводности (рис. 29), высокотемпературная приставка ВРТ-1000 к

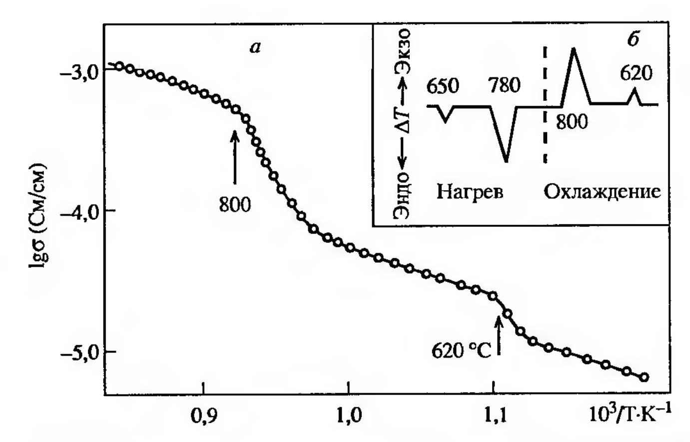


Рис. 29. Политерма проводимости (*а*) и кривые ДТА (*б*) $NaCaVO_4$

ДРОН-2) высказала мнение о существовании еще одной модификации соединения – β-$NaCaVO_4$, стабильной в интервале 675…780 °С (Приложение 65). Это утверждение требует подтверждения и более детального исследования.

Ортованадат $NaCa_4(VO_4)_3$. Впервые упомянут в 1961 г. [25] и подтвержден в нескольких публикациях. Структурные исследования не проводились. Рентгенографические характеристики (*d*, 2Θ, I/I_0) приведены в Приложении 66 [6, 26]. ИК-спектр соединения [12] характерен для ортованадатов. Широкая слабо разрешенная полоса с максимумом при 830 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям тетраэдра VO_4, полосы при 400, 346 $см^{-1}$ – к его дефомационным колебаниям. Полосы при 295 и 250 $см^{-1}$ характерны для колебаний кальций- и натрий-кислородных подрешеток. Соединение, как и рассмотренный ванадат $NaCaVO_4$, плавится при температуре выше 1000 °С.

Фазовая диаграмма. В разное время опубликовано несколько вариантов фазовых диаграмм тройной системы Na_2O–CaO–V_2O_5 для субсолюдусных температур [1, 6, 12, 27]. На рис. 30 представлена последняя по времени публикации диаграмма [1], на которой зафиксированы упомянутые двойные ванадаты, но отсутствуют (для упрощения рисунка) твердые растворы на основе метаванадатов натрия и кальция и ортованадата кальция $NaCaVO_4$. Опубликованные ранее фазовые диаграммы политермических сечений $NaVO_3$–$Ca(VO_3)_2$ [9, 13] следует рассматривать как не совсем корректные.

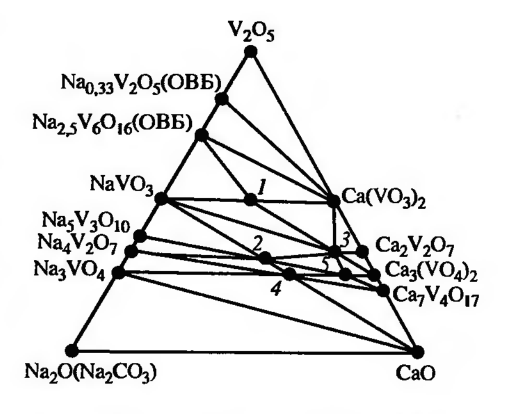


Рис. 30. Фазовая диаграмма системы $Na_2O(Na_2CO_3)$–CaO–V_2O_5: *1* – $Na_2Ca(VO_3)_2$; *2* – $Na_3Ca_2V_3O_{11}$; *3* – $Na_2Ca_7(V_2O_7)_4$; *4* – $NaCaVO_4$; *5* – $NaCa_4(VO_4)_3$

Система K_2O–CaO–V_2O_5. Зафиксировано формирование в системе четырех двойных ванадатов, а также фаз переменного состава на основе ортованадата кальция, метаванадата калия и двойного метаванадата [9]. Структурно аттестованы лишь два двойных соединения – $K_3Ca(VO_3)_5$ и $KCaVO_4$, индивидуальность двух других – $K_2CaV_2O_7$ и $K_4Ca(VO_4)_2$ – установлена по рентгенографическим характеристикам. Приводимое в литературе соединение $KCa_{10}V_7O_{28}$ [4, 28], как показано выше, является одним из твердых растворов, входящих в фазы переменного состава на основе $Ca_3(VO_4)_2$, а состав неоднократно упоминаемого в литературе двойного метаванадата $K_2Ca(VO_3)_4$ в результате прецизионного структурного исследования исправлен на $K_3Ca(VO_3)_5$.

Метаванадат $K_3Ca(VO_3)_5$. Соединение впервые идентифицировано и структурно охарактеризовано в 1995 г. [4]. Особенностью его структуры, отличающей его от других метаванадатов рассматриваемых тройных оксидных систем, является наличие изолированных циклических группировок V_4O_{12} и V_6O_{18} из соединенных углами тетраэдров VO_4. Параметры структуры – орторомбическая симметрия, пространственная группа *Cmma*, a = = 25.953(5), b = 15.688(3), c = 7.804(4) Å [29]. Монокристаллы $K_3Ca(VO_3)_5$ для рентгенографических и аналитических исследований приготовлены кристаллизацией расплавленной смеси K_2CO_3, $CaCO_3$ и V_2O_5. Стехиометрия соединения подтверждена также исследованием твердофазного синтеза (350 °С, 200 ч) и кристаллизации из расплава (450 °С, закалка) смесей карбонатов калия, кальция и оксида ванадия, взятых в различных соотношениях [1]. Рентгенографические характеристики двойного метаванадата приведены в Приложении 67.

Пированадат $K_2CaV_2O_7$. Индивидуальность соединения, описанного в [1, 30, 31], подтверждена рентгенографически (см. Приложение 68) и оптически. В частности, установлено отличие

оптических свойств обсуждаемого соединения от свойств всех других соединений, возможных в данной системе. Преломление – выше 1.780, среднее двупреломление – до зеленого II порядка, характерна аномальная интерференционная окраска, встречающаяся обычно у пированадатов. Структура соединения не изучена. Температура плавления 680 °С.

Ортованадат $KCaVO_4$. Установлено формирование двух модификаций ванадата – низкотемпературной (α-фаза) и высокотемпературной (β-фаза); перестройка структуры осуществляется вблизи 800 °С [20]. Первая из модификаций имеет орторомбическую решетку, пространственная группа $Д_{2h}^{16}$ (*Pnma*), a = 5.66, b = 10.14, c = 7.60 Å, вторая – гексагональную решетку, пространственная группа $Д_{3d}^{3}$, a = 5.75, c = 7.61 Å. Повторное структурное исследование, выполненное в 2004 г. В.Г. Зубковым и А.П. Тютюнником и описанное в [1], свидетельствует о том, что в α-модификации моноклинная субъячейка имеет параметры a' = 5.6821(3), b' = 9.9953(6), c' = 7.6883(4) Å, β = 91.92°. (Истинная ячейка не определена, представлены значения для субъячейки, являющейся производной от высокотемпературной модификации). Рентгенографические данные приведены в Приложении 69 [30, 32]. Гексагональная β-фаза характеризуется следующими параметрами – $P6_3/mmc$, a = 5.718(7), c = 7.528(9) Å.

Синтез соединения обычно осуществляется твердофазным или расплавным методами с использованием смеси оксидов, карбонатов и нитратов соответствующих металлов. Люминесцентные свойства обсуждены в монографии [22].

Ортованадат $K_4Ca(VO_4)_2$. Образование соединения описано в единственной публикации [30]. Структура не изучена, индивидуальность доказана по рентгенографическим характеристикам (Приложение 70). Температура плавления 1250 °С.

Фазовая диаграмма. Имеется несколько публикаций с практически идентичными фазовыми диаграммами системы K_2O–CaO–V_2O_5 [1, 30, 33]. На рис. 31 представлен последний вариант диаграммы [1], на которой помещены рассмотренные ванадаты, но для упрощения рисунка не приведены упомянутые твердые растворы на основе индивидуальных соединений. Квазибинарную диаграмму состояния системы $Ca(VO_3)_2$–$NaVO_3$, опубликованную в [9], следует признать не вполне корректной.

<u>Система Rb_2O–CaO–V_2O_5</u>. Данные о системе, полученные лишь в Институте ХТТ УрО РАН, приведены в двух публикациях

Рис. 31. Фазовая диаграмма системы $K_2O(K_2CO_3)$–CaO–V_2O_5: *1* – $K_3Ca(VO_3)_5$; *2* – $K_2CaV_2O_7$; *3* – $KCaVO_4$; *4* – $K_4Ca(VO_4)_2$

[1, 34]. Установлено формирование трех соединений – $Rb_2Ca(VO_3)_3$, $Rb_2CaV_2O_7$ и $RbCaVO_4$.

Метаванадат $Rb_2Ca(VO_3)_3$. Структура не изучена. Индивидуальность соединения, синтезированного по твердофазной технологии путем длительного отжига смеси метаванадатов рубидия и кальция, доказана по рентгенографическим характеристикам [34, 35] (Приложение 71).

Пированадат $Rb_2CaV_2O_7$. Соединение формируется при высокотемпературном отжиге стехиометрических смесей, содержащих карбонаты рубидия и кальция и оксид ванадия, или с использованием простых ванадатов рубидия и кальция. Индивидуальность доказана рентгенографически (Приложение 72), а также структурным исследованием, выполненным В.Г. Зубковым и А.П. Тютюнником и опубликованным в [1, 36]. Показано, что соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/n$, параметры решетки a = 13.88239(21), b = 5.96594(9), c = 10.34028(17) Å, β = 104.958°.

Основу кристаллической структуры $Rb_2CaV_2O_7$, а также рассмотренного ниже двойного пированадата $Cs_2CaV_2O_7$ составляет полиэдрический каркас, построенный из пирогрупп V_2O_7 и октаэдров CaO_6. При этом вдоль направлений *b* в кристалле формируются туннели, в которых помещаются ионы щелочного металла. Ионы кальция соединяются друг с другом с помощью пирогрупп V_2O_7, формируя слои параллельно плоскости *bc* в кристалле. Каждый ион Ca^{+2} окружен атомами кислорода от шести различных $V_2O_7^{-4}$-групп [37].

Ортованадат $RbCaVO_4$. Синтез осуществлялся по методике, анологичной использованной для двойного пированадата рубидия и кальция. Структурное исследование (выполненное В.Г. Зубковым и А.П. Тютюнником и опубликованное в [1]) свидетельствует о том, что моноклинная субъячейка имеет параметры a' = 5.729(7), b' = 10.10(1), c' = 7.758(9) Å, β = 91.92°. Истинная ячейка не определена.

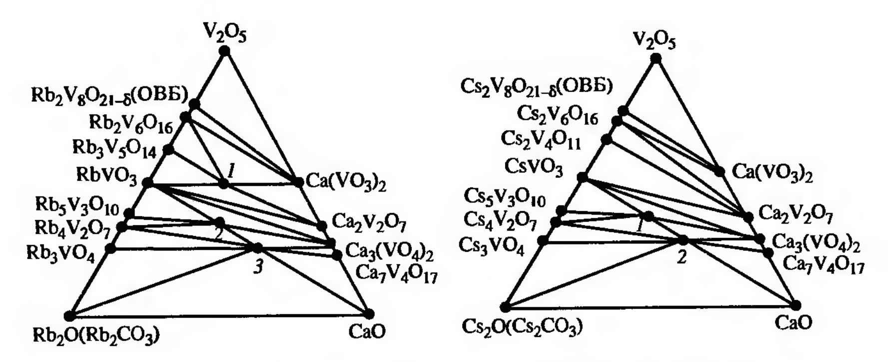


Рис. 32. Фазовая диаграмма системы $Rb_2O(Rb_2CO_3)$–CaO–V_2O_5:
1 – $Rb_2Ca(VO_3)_4$; *2* – $Rb_2CaV_2O_7$; *3* – $RbCaVO_4$

Рис. 33. Фазовая диаграмма системы $Cs_2O(Cs_2CO_3)$–CaO–V_2O_5:
1 – $Cs_2CaV_2O_7$; *2* – $CsCaVO_4$

Фазовая диаграмма системы (рис. 32 [1]) включает представленные выше соединения.

Система Cs_2O–CaO–V_2O_5. Увеличение размера иона одновалентного металла приводит к уменьшению числа образующихся двойных ванадатов. Согласно приведенным в [1] результатам исследования системы, установлено формирование в ней двух соединений – $Cs_2CaV_2O_7$ и $CsCaVO_4$.

Пированадат $Cs_2CaV_2O_7$. Соединение кристаллизуется [1, 38] в моноклинной решетке, пространственная группа *C*2/*c*, параметры решетки $a = 10.59218(7)$, $b = 6.09025(4)$, $c = 14.06766(6)$ Å, $\beta = 104.629°$. Рентгенографические характеристики приведены в Приложении 73.

Ортованадат $CsCaVO_4$. Структура не исследована, индивидуальность соединения установлена рентгенографически (Приложение 74 [1]).

Фазовая диаграмма системы (рис. 33 [1]) включает представленные выше соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слободин Б.В., Сурат Л.Л. // Неорган. материалы, 2004. Т. 40, № 2. С. 232–238.
2. [70-0790] ICDD.
3. Леонидов И.А., Леонидова О.И., Сурат Л.Л. // Журн. неорган. химии, 2001. Т. 46, № 2. С. 317–322.

4. Schrandt O., Muller-Buschbaum Hk. // Zs. Naturforsch. B. Chem. Sci., 1996. Bd 51 b. S. 473–476.
5. [53-1241] ICDD.
6. Красненко Т.И., Андрианова Л.В., Слободин Б.В. и др. // Журн. неорган. химии, 1987. Т. 32, № 12. С. 3052–3055.
7. [32-1055] ICDD.
8. [41-0093] ICDD.
9. Глазырин М.П., Ивакин А.А., Алямовский С.И., Яценко А.П. // Журн. неорган. химии, 1974. Т. 19, № 3. С. 840–842.
10. Красненко Т.И., Забара О.А., Фотиев А.А., Егорова А.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1991. Т. 27, № 5. С. 1100–1101.
11. [52-0705] ICDD.
12. Слободин Б.В., Кристаллов Л.В. // Журн. неорган. химии, 2000. Т. 45, № 3. С. 548–551.
13. Горбунова Е.М., Слободин Б.В., Красненко Т.И., Сирина Т.П. // Неорган. материалы, 2004. Т. 40, № 4. С. 478–481.
14. Ischenko A.V., Schulgin B.V., Tcherepanov A.N. et al. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2007. Вып. 23. С. 169–178.
15. Мурашова Е.В., Великодный Ю.А., Трунов В.К. // Журн. неорган. химии, 1988. Т. 33, № 11. С. 2818–2821.
16. [44-0508] ICDD.
17. Кристаллов Л.В., Переляева Л.А., Вовкотруб Э.Г. // Журн. неорган. химии, 1999. Т. 44, № 9. С. 1524–1526.
18. Ijdo D.J.W. // Acta Cryst., 1982. V. B38, No. 3. P. 923–925.
19. [75-2310] ICDD.
20. Klement R., Kresse P. // Zs. anorg. allgem. Chemie, 1961. Bd 310. S. 58–68.
21. Le Flem G., Olascuaga R. // Bull. Soc. chim. France, 1968. No. 7. P. 2769–2780.
22. Фотиев А.А., Шульгин Б.В., Москвин А.С., Гаврилов Ф.Ф. Ванадиевые кристаллофосфоры. Синтез и свойства. М.: Наука, 1976. 205 с.
23. Шульгин Б.В., Фотиев А.А., Кордюков Н.И. и др. Люминесценция ванадатов первой, второй и четвертой групп // Синтез и исследование ванадиевых соединений: Тр. Ин-та химии УНЦ АН СССР, 1975. Вып. 31. С. 39–51.
24. [14-0054] ICDD.
25. Klement R., Harth L. // Chem. Berichte, 1961. Bd 94, No. 6. S. 1452–1456.
26. [40-0437] ICDD.
27. Слободин Б.В., Фотиев А.А., Арапова И.А. // Журн. неорган. химии, 1976. Т. 21, № 6. С. 1584–1587.
28. [85-0280] ICDD.
29. Martin F.-D., Muller-Buschbaum Hk. // Zs. Naturforsch. B. Chem. Sci., 1995. Bd. 50 b. S. 243–246.
30. Слободин Б.В., Тугова Н.П., Фотиев А.А. // Журн. неорган. химии, 1983. Т. 28, № 10. С. 2613–2615.
31. [37-0181] ICDD.
32. [37-0182] ICDD.
33. Фотиев А.А., Слободин Б.В., Ходос М.Я. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988. 272 с.
34. Слободин Б.В., Киселева Н.В. // Журн. неорган. химии, 1989. Т. 34, № 11. С. 2976–2977.

35. [50-0420] ICDD.
36. [56-367] ICDD.
37. Таракина Н.В., Тютюнник А.П., Зубков В.Г. и др. // Тез. докл. VI Национ. кристаллохим. конф. Ин-т проблем хим. физики РАН, июнь 2006. Черноголовка, 2006. С. 255.
38. [55-0515] ICDD.

3.3. Системы $M_2O–SrO–V_2O_5$

Система $Li_2O–SrO–V_2O_5$. Фазовая диаграмма системы, опубликованная в [1], свидетельствует об отсутствии в ней двойных ванадатов лития и стронция (рис. 34). Существование ортованадата лития – стронция $LiSrVO_4$, упомянутого в [2], следует признать недоказанным.

Система $Na_2O–SrO–V_2O_5$. Синтезированы и идентифицированы два ванадата – двойной метаванадат $Na_2Sr(VO_3)_4$ и двойной ортованадат $NaSrVO_3$ [1].

Метаванадат $Na_2Sr(VO_3)_4$. Соединение является представителем изоформульных и изоструктурных тетраметаванадатов $M_2Sr(VO_3)_4$, где M = Na, K, Rb, Cs. К этой же группе относится рассмотренное выше соединение $Na_2Ca(VO_3)_4$. Описано получение порошка $Na_2Sr(VO_3)_4$ из стехиометрических смесей $NaVO_3$, $Sr(VO_3)_2$ [3] и Na_2CO_3, $SrCO_3$ и V_2O_5 [1] в твердофазном режиме при 500 °С. Продолжительность термообработки 100–130 ч. На основе рентгено- и нейтронографических данных методом Ритвельда определена [3, 4] структура метаванадата – тетрагональная сингония, пространственная группа *P4/nbm*, *a* = 10.63449(4), *c* = 4.96205(4) Å.

Показано, что в соединениях $M_2Sr(VO_3)_4$ при увеличении радиуса M наряду с сохранением общего мотива строения – комбинации из тетрациклов V_4O_{12}-октаэдров и квадратных антипризм – происходит трансформация стуктуры, которая проявляется в изменении формы координационных многогранников вокруг щелочных элементов и строн-

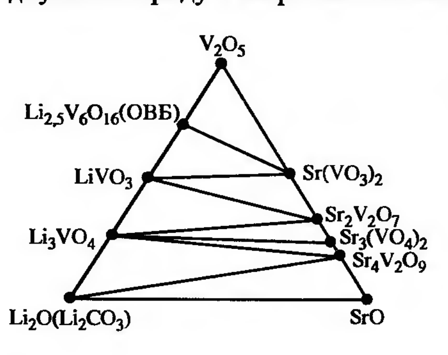


Рис. 34. Фазовая диаграмма системы $Li_2O(Li_2CO_3)–SrO–V_2O_5$

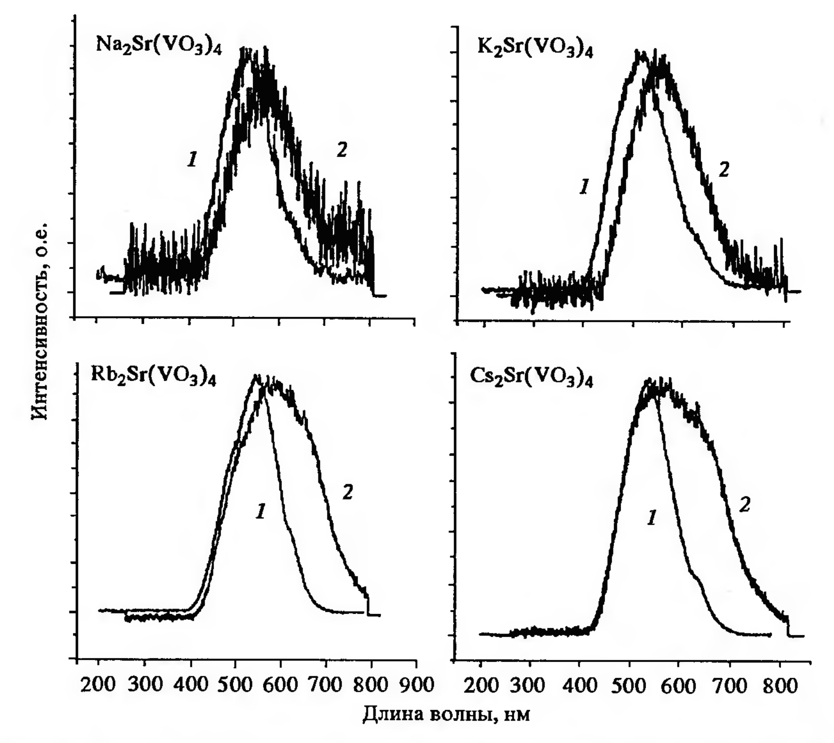


Рис. 35. Спектры рентгенолюминесценции (*1*) и импульсной катодолюминесценции (*2*) $M_2Sr(VO_3)_4$

ция [3, 5, 6]. Рентгенографические характеристики $Na_2Sr(VO_3)_4$ приведены в Приложении 75 [1, 4]. Цвет порошка натрий-стронциевого метаванадата желтовато-бежевый. Температура инконгруэнтного плавления 536 °С; в результате превращения образуются кристаллы пированадата стронция и перитектический расплав. Аналогично плавятся в интервале 460…525 °С рассмотренные ниже стронцийсодержащие метаванадаты калия, рубидия и цезия [1].

Все соединения группы $M_2Sr(VO_3)_4$ являются [21] кристаллофосфорами с явно выраженной собственной люминесценцией (рис. 35). Они обладают селективной чувствительностью к фотонным и корпускулярным видам излучений. Высказано мнение о перспективности создания соответствующих датчиков. Активационный механизм флюоресценции в двойных метаванадатах

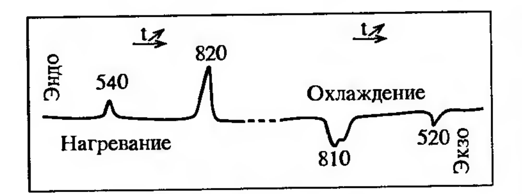


Рис. 36. Кривые нагревания и охлаждения ДТА ортованадата натрия – стронция [9]

реализован с использованием РЗЭ в качестве допантов [5, 6].

Гибридизация *O* 2*p*–V 3*d*-состояния тетрациклических блоков $[V_4O_{12}]$ оказывает доминирующее влияние на электронную структуру двойных метаванадатов. Все соединения являются полупроводниками с уменьшающимся LDA зонным зазором E_a от 2.02 для $Na_2Sr(VO_3)_4$ до 1.56 для $Cs_2Sr(VO_3)_4$ [7]. Здесь же приведены и обсуждены ИК- и рамановские спектры всех двойных метаванадатов с указанной выше формулой.

Ортованадат $NaSrVO_4$. Одно из первых упоминаний о соединении относится к 1961 г. [8], однако структурные исследования выполнены 13 лет спустя и опубликованы французскими авторами в статье [9]. Для приготовления образца ванадата использовалась эквимолярная смесь $NaVO_3$ и SrO, которая отжигалась 15 ч при 550 и 600 °C. Светло-бежевый порошок ортованадата исследовался методами ДТА и высокотемпературной дифрактометрии. Первый метод позволил установить наличие двух обратимых превращений (рис. 36), сопровождаемых при нагревании эндотермическими эффектами при 530 и 810 °C, а ВТРФА свидетельствовал о наличии у соединения трех полиморфных форм.

Низкотемпературная α-модификация, стабильная до 530 °C, кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/n$, a = 7.22; b = 5.73; c = 9.83 Å, α = 94° (Приложение 76 [9, 10]). В интервале 530…810 °C формируется орторомбическая структура (β-фаза), пространственная группа *Pnma*, a = 7.32; b = 5.73; c = 10.00 Å (Приложение 77 [9, 11]). Выше 810 °C фиксируется высокотемпературный ортованадат γ-$NaSrVO_4$ с гексагональной структурой, пространственной группой $P\bar{3}m1$, a = 5.71; c = 7.62 Å (Приложение 78 [9, 12]).

Спектры люминесценции соединений состава $M^+M^{+2}VO_4$ и $M^+M^{+2}VO_4$–Ln, в том числе ортованадата натрия-стронция, подробно изучены и описаны Б.В. Шульгиным с сотр. [13]. Здесь же приведены спектральные характеристики всех указанных соединений.

Фазовая диаграмма. На диаграмме субсолидусной области системы Na_2O–SrO–V_2O_5 (рис. 37 [1]) помещены описанные вы-

Рис. 37. Фазовая диаграмма системы $Na_2O(Na_2CO_3)$–SrO–V_2O_5:
1 – $Na_2Sr(VO_3)_4$, *2* – $NaSrVO_4$

ше два двойных ванадата. Сведения об эвтектике, образующейся в системе $NaVO_3$–$Sr(VO_3)_2$ [14], следует считать недостоверными.

Обращают на себя внимание сечения $NaVO_3$–$Sr(VO_3)_2$ и $Na_4V_2O_7$–$Sr_2V_2O_7$. В первом случае в термообрабатываемой смеси метаванадатов компоненты при концентрациях ≥ 0–50 мол.% $Sr(VO_3)_2$ взаимодействуют с образованием двойного метаванадата $Na_2Sr(VO_3)_4$, а в интервале ≥ 50 – ≤ 100 мол.% реализуется реакция $NaVO_3 + Sr(VO_3)_2 \rightarrow Na_{2.5}V_6O_{15} + Sr_2V_2O_7 + O_2\uparrow$ за счет перестройки ванадий-кислородных группировок и образования наряду с пированадатом стронция также оксидной ванадиевой бронзы натрия.

В смеси пированадатов натрия и стронция при любых соотношениях компонентов при термообработке компоненты взаимодействуют между собой и образуют, в зависимости от их соотношения, две пары новых соединений – $Na_5V_3O_{10} + Sr_3(VO_4)_2$ или $NaVO_3 + Sr_3(VO_4)_2$. В смеси Na_3VO_4 и $Sr_3(VO_4)_2$ при повышенных температурах перестройка группировки VO_4^{+3} не происходит.

<u>**Система K_2O–SrO–V_2O_5.**</u> Доказано образование в системе четырех двойных метаванадатов – $K_6Sr(VO_3)_8$, $K_4Sr(VO_3)_6$, $K_2Sr(VO_3)_4$, $KSr(VO_3)_3$ и одного двойного ортованадата $KSrVO_4$.

Метаванадат $K_6Sr(VO_3)_8$. Соединение, как и другие метаванадаты калия – стронция, впервые синтезировано в 2002 г. в Институте ХТТ УрО РАН [1]. Однофазный порошок цвета слоновой кости готовился твердофазным отжигом стехиометрических смесей карбонатов стронция и калия и оксида ванадия или KVO_3 и $Sr(VO_3)_2$ при температуре 450 °C и продолжительности термообработки 130 ч. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2/m$, a = 21.16226(2), b = 7.90476(11), c = 8.21561(7) Å, β = 100.583(1)°. В Приложении 79 приведены наиболее представительные значения межплоскостных расстояний (d и 2Θ) и относительных интенсивностей (I) $K_6Sr(VO_3)_8$. Температура инконгруэнтного плавления – 504 °C [1, 15].

Метаванадат $K_4Sr(VO_3)_6$. Синтез однофазного порошка желто-красноватого цвета аналогичен синтезу предыдущего соединения; кристаллизуется метаванадат в ромбоэдрической сингонии, пространственная группа $P\bar{3}c$, параметры решетки a = 13.34484(3), c = 19.07781(8) Å. Наиболее представительные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей $K_4Sr(VO_3)_6$ приведены в Приложении 80 [1, 16].

Соединение является представителем изоформульных и изоструктурных гексаметаванадатов, включающих также рассмотренные ниже ванадаты $M_4Ba(VO_3)_6$, где M = K, Rb, Cs [5, 6]. В этих соединениях ромбоэдрическая решетка построена из параллельных оси c колонн, сформированных из связанных через общую грань тригональных призм и икосаэдров, в центрах которых находятся атомы соответственно щелочных и щелочно-земельных элементов. Переход от K к Rb и Cs приводит к увеличению объема полиэдрической полости и к искажению формы икосаэдра и периодов элементарной ячейки.

Гексаметаванадаты являются кристаллофосфорами, обладающими собственной люминесценцией, которая обусловлена экситонными процессами и характеризуется полосой свечения в области 540–570 нм. Спектры импульсной катодолюминесценции [5], расположенные в области 400–800 нм, похожи на спектры рассмотренных тетраметаванадатов, однако их полуширина $\Delta\lambda$ немного меньше, что может быть связано с особенностями структуры этих соединений.

Метаванадат $K_2Sr(VO_3)_4$. Желто-оранжевый порошок готовили стандартным керамическим методом аналогично другим рассмотренным двойным метаванадатам. Кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пространственная группа $P4/nbm$, a = 10.94106(6), c = 5.31600(4) Å. Рентгенографические характеристики приведены в Приложении 81 [1, 17]. Температура перитектического плавления 490 °C.

Библиография по структуре и свойствам $K_2Sr(VO_3)_4$, как и для всех тетраметаванадатов, приведена в разделе «метаванадат $Na_2Sr(VO_3)_4$».

Метаванадат $KSr(VO_3)_3$. Красно-оранжевый порошок соединения, полученный по керамической технологии, использован для структурных исследований. Установлена триклинная сингония, пространственная группа $P\bar{1}$, параметры элементарной ячейки a = 7.82057(8), b = 8.00426(8), c = 7.36658(6) Å, α = 106.070, β = 95.732(1), γ = 75.454(1)° [1, 18]. Рентгенографические характеристики приведены в Приложении 82. Температура перитектического плавления 510 °C.

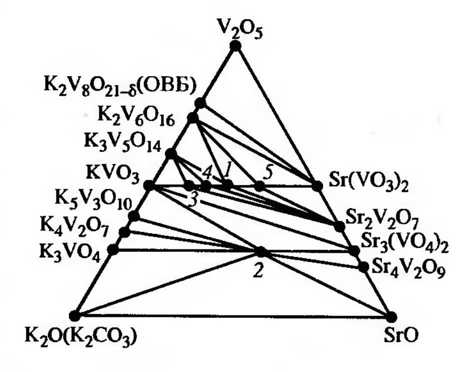


Рис. 38. Фазовая диаграмма системы $K_2O(K_2CO_3)$–SrO–V_2O_5:
1 – $K_2Sr(VO_3)_4$; *2* – $KSrVO_4$; *3* – $K_6Sr(VO_3)_8$; *4* – $K_4Sr(VO_3)_6$; *5* – $KSr(VO_3)_3$

Ортованадат $KSrVO_4$. Монокристаллы для последующих структурных исследований приготовлены кристаллизацией из V_2O_5-содержащего флюса. Желтоватые по цвету кристаллы имеют орторомбическую симметрию, пространственную группу $Pnma$ и параметры ячейки a = 7.400(1), b = 5.812(1), c = 9.961(1) Å. Установлено упорядоченное распределение ионов K^+ и Sr^{+2}. Размеры полиэдров KO_{10} и SrO_9 обсуждены исходя из аналогии со структурой сульфата калия β-K_2SO_4 [19, 20]. Рентгенографические характеристики ортованадата представлены в Приложении 83.

Фазовая диаграмма. Рассмотренные выше ванадаты калия–стронция составляют основу фазовой диаграммы (рис. 38 [1]). Как и в натрийсодержащей системе, пированадаты калия и стронция при любых соотношениях при повышенных температурах вступают во взаимодействие, в результате которого происходит перестройка ванадий-кислородной группировки $V_2O_7^{-4}$.

__Системы Rb_2O–SrO–V_2O_5 и Cs_2O–SrO–V_2O_5.__ Системы схожи по количеству и составу образуемых двойных ванадатов и по конфигурации фазовых диаграмм в субсолидусной области температур. Следует отметить две особенности указанных систем. В них формируется по одному двойному метаванадату, принадлежащему к рассмотренной выше (см. раздел «метаванадат $Na_2Sr(VO_3)_4$ ») группе тетраметаванадатов. Вторая особенность – в обеих системах обнаружено формирование двойных ортованадатов. Однако состав цезийсодержащего соединения не доказан.

Метаванадаты $Rb_2Sr(VO_3)_4$ и $Cs_2Sr(VO_3)_4$. В результате твердофазного отжига метаванадатов рубидия (цезия) и стронция (температура 380 °C, продолжительность 130 ч) образуются однофазные порошки метаванадатов светло-оранжевого

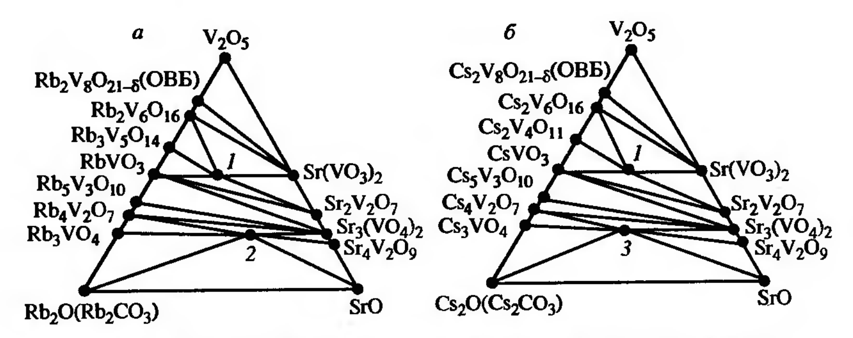


Рис. 39. Фазовые диаграммы систем $Rb_2O(Rb_2CO_3)$–SrO–V_2O_5 (*а*) и $Cs_2O(Cs_2CO_3)$–SrO–V_2O_5 (*б*):
1 – $M_2Sr(VO_3)_4$; *2* – $RbSrVO_4$; *3* – «$Cs_6Sr_3(VO_4)_4$»

(желтого) цвета, которые использовались для структурных исследований. Соединения кристаллизуются в тетрагональной симметрии, имеют пространственную группу *P4/nbm* ($Rb_2Sr(VO_3)_4$), *P4/mmm* ($Cs_2Sr(VO_3)_4$) и параметры решетки соответственно *a* = = 11.08889(8), *c* = 5.46682(8) и *a* = 7.9183(3), *c* = 5.57998(6) Å [1, 3, 6, 22, 23]. Рентгенографические характеристики метаванадатов приведены в Приложениях 84 и 85 соответственно.

Библиография по структуре и свойствам рассматриваемых соединений представлена в разделе «метаванадат $Na_2Sr(VO_3)_4$ ».

Ортованадаты рубидий (цезий) – стронций. Имеется единственная публикация [1], в которой упомянуты эти соединения, синтезированные по керамической технологии (~ 750 °С, продолжительность 100–150 ч). Установлен химический состав и структура рубидийсодержащего ортованадата $RbSrVO_4$. Соединение (порошок белого цвета) кристаллизуется в орторомбической сингонии, пространственная группа *Pnma*, *a* = = 7.60946(6), *b* = 5.89151(4), *c* = 10.06949(8) Å [1, 24]. Наиболее представительные значения межплоскостных расстояний (*d* и 2Θ) и относительных интенсивностей (*I*) $RbSrVO_4$ приведены в Приложении 86.

Попытки получить однофазный ортованадат цезия – стронция не привели к успеху: на фоне большого количества образовавшейся ортованадатной фазы фиксировалась небольшая примесь других фаз. Поэтому приводимый в статье [1] состав соединения $Cs_6Sr_3(VO_4)_4$ следует считать условным и недоказанным.

Фазовые диаграммы. Диаграммы (рис. 39 [1]) включают рассмотренные двойные стронцийсодержащие мета- и ортованадаты рубидия и цезия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слободин Б.В., Сурат Л.Л. // Журн. неорган. химии, 2002. Т. 47, № 8. С. 1349–1355.
2. [53-1242] ICDD.
3. Зубков В.Г., Тютюнник А.П., Бергер И.Ф. и др. // Журн. неорган. химии, 2003. Т. 48, № 12. С. 2074–2079.
4. [53-1891] ICDD.
5. Зубков В.Г., Тютюнник А.П., Бергер И.Ф. и др. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург, УПИ, 2006. Вып. 21. С. 121–134.
6. Зубков В.Г., Тютюнник А.П., Бергер И.Ф. и др. // Тез. докл. IV Национ. кристаллохим. конференция. Черноголовка, 2006. У-19. С. 66.
7. Slobodin B.V., Surat L.L., Zubkov V.G. et al. // Phys. Rev., 2005. B72. 155205,
8. Klement R., Kresse P. // Zs. anorg. allgem. Chemie, 1961. Bd 310. S. 53–68.
9. Drai S., Olascuaga R., Le Flem G. // J. Solid State Chem., 1974. V. 10, No. 1. P. 95–101.
10. [32-1160] ICDD.
11. [32-1161] ICDD.
12. [33-1284] ICDD.
13. Фотиев А.А., Шульгин Б.В., Москвин А.С., Гаврилов Ф.Ф. Ванадиевые крсталлофосфоры. Синтез и свойства. М.: Наука, 1976. 205 с.
14. Алчангян С.В., Кисляков И.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1974. Т. 17, № 8. С. 1261.
15. [52-1900] ICDD.
16. [52-1898] ICDD.
17. [52-0706] ICDD.
18. [52-1896] ICDD.
19. Schrandt O., Muller-Buschbaum Hk. // Zs. Naturforsch, 1996. Bd 51b. S. 477–480.
20. [85-0273] ICDD.
21. Ishchenko A.V., Shulgin B.V., Tcherepanov A.N. et al. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвуз. сб. научных трудов. Екатеринбург: УПИ, 2007. Вып. 23. С. 169–178.
22. [52-0707] ICDD.
23. [52-1892] ICDD.
24. [52-1890] ICDD.

3.4. Системы M_2O–BaO–V_2O_5

Из всех рассмотренных тройных оксидных систем барийсодержащие композиции наименее изучены.

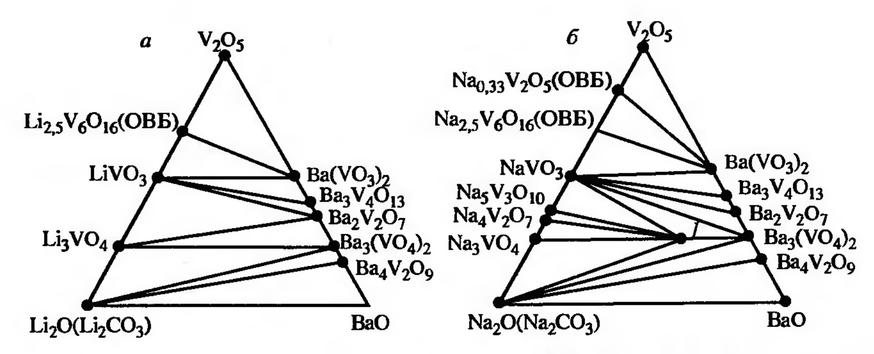


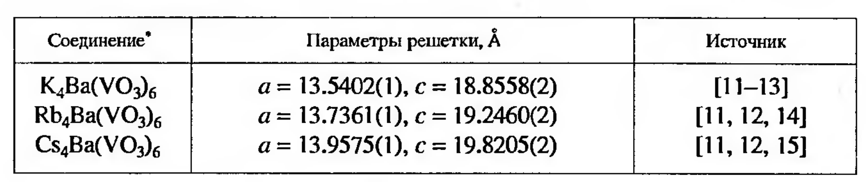
Рис. 40. Фазовые диаграммы систем $Li_2O(Li_2CO_3)–BaO–V_2O_5$ (*а*) и $Na_2O(Na_2CO_3)–BaO–V_2O_5$ (*б*). *1* – $NaBaVO_4$

Система $Li_2O–BaO–V_2O_5$. Фазовая диаграмма системы, опубликованная в [1], свидетельствует об отсутствии в ней двойных ванадатов лития и бария (рис. 40, *а*). Существование ортованадата лития–бария $LiBaVO_4$, упомянутого в [2, 3], следует считать недостоверным.

Система $Na_2O–BaO–V_2O_5$. В системе формируется одно тройное соединение – двойной ортованадат $NaBaVO_4$. Синтез, структура и идентификация соединения описаны в [1, 4–7]. Обычный прием синтеза керамический. Соединение кристаллизуется в орторомбической сингонии, пространственная группа *Pnma* или $P2_1/m$, a = 14.66, b = 5.81, c = 10.03 Å. Рентгенографические характеристики приведены в Приложении 87. Субсолидусная область фазовой диаграммы системы $Na_2O–BaO–V_2O_5$ представлена на рис. 40, *б*.

Системы $K_2O–BaO–V_2O_5$, $Rb_2O–BaO–V_2O_5$ и $Cs_2O–BaO–V_2O_5$. **Двойные метаванадаты.** Особенностью исследования указанных систем является поэтапное изменение в ходе изучения взгляда на состав образующегося в этих системах единственного двойного метаванадата: $M_2Ba(VO_3)_4$ [8, 9] → $M_3Ba(VO_3)_5$ [1] → $M_4Ba(VO_3)_6$, M = K, Rb, Cs. Связано это главным образом с трудностью экспериментально получить и идентифицировать однофазные образцы. В последнее время прецизионным синтезом и комбинацией рентгено- и нейтронографических данных по методу Ритвелда доказана изоформульность и изоструктурность двойных метаванадатов K (Rb, Cs)–Ba с рассмотренным выше со-

Таблица 1



Соединение*	Параметры решетки, Å	Источник
$K_4Ba(VO_3)_6$	a = 13.5402(1), c = 18.8558(2)	[11–13]
$Rb_4Ba(VO_3)_6$	a = 13.7361(1), c = 19.2460(2)	[11, 12, 14]
$Cs_4Ba(VO_3)_6$	a = 13.9575(1), c = 19.8205(2)	[11, 12, 15]

* Все соединения имеют простр. гр. $R\bar{3}c$.

Таблица 2

Соединение	Структура, параметры	Источник
$KBaVO_4$	Орторомб., *Pnma*, a = 7.7736(14); b = 5.899(1); c = 10.3752(12) Å	[16]
$RbBaVO_4$	Орторомб., *Pnma*, a = 7.88879(3); b = 5.95818(3); c = 10.39484(4) Å	[1, 17]
$CsBaVO_4$	Орторомб., *Pnma*, a = 8.047; b = 6.060; c = 10.492 Å	[1]

единением $K_4Sr(VO_3)_6$, а также определены структурные характеристики ромбоэдрических гексаметаванадатов $M_4Ba(VO_3)_6$, M = K, Rb, Cs [10–12] (табл. 1).

Рентгенографические характеристики двойных ванадатов $M_4Ba(VO_3)_6$, M = K, Rb, Cs (их порошки имеют белый цвет) приведены соответственно в Приложениях 88–90.

В [11] опубликованы спектры импульсной катодолюминесценции гексаметаванадатов калия и цезия, которые расположены в области 400–800 нм. Они похожи на спектры ИКЛ тетраметаванадатов (Na, K, Rb, Cs)$_2$Sr$(VO_3)_4$, однако имеются небольшие отличия, связанные с особенностями структуры.

Двойные ортованадаты. В трех рассматриваемых системах обнаружено образование двойных ортованадатов состава $MBaVO_4$, M = K, Rb, Cs [1, 4, 8, 16]. Для их получения в качестве последнего этапа использовали, как правило, высокотемпературный отжиг (керамический метод, метод флюса и др.). Рентгенографические исследования проводили на рентгеновском автодифрактометре STADI-P (STOE, Germany). В качестве внутреннего стандарта использовали α-Al_2O_3, внешнего – кремний. Полученные данные обрабатывали с помощью прикладных программ STOE SOFTWARE. Структурные характеристики двойных ортованадатов представлены в табл. 2.

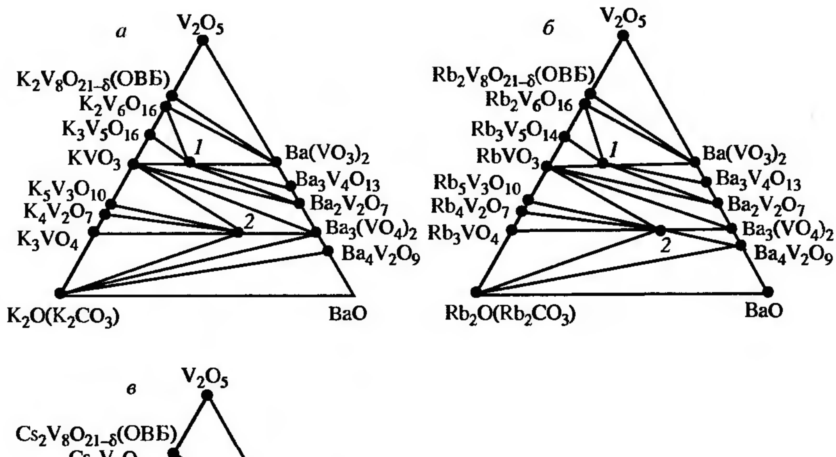
Рентгенографические характеристики двойных ортованадатов калия и рубидия [8, 16–18] приведены соответственно в Приложениях 91 и 92. По кривым ДТА нагревания и охлаждения ортованадата $KBaVO_4$ предположено [8] наличие у него двух обратимых полиморфных превращений – при 613 и 695 °С, однако представленная в статье информация недостаточна для доказательства структурного полиморфизма.

В 1973–1976 гг. опубликован цикл работ по изучению собственной и вызванной допированием люминесценции двойных барийсодержащих ортованадатов $MBaVO_4$, M = K, Rb, Cs [3, 19]. Подтвержден факт, что катионы щелочных или щелочноземельных металлов слабо влияют на положение максимума полосы излучения, наиболее ярко люминесцирует цезийсодержащий ортованадат, а за поглощение и люминесценцию двойных ванадатов ответственны процессы, происходящие в ионе VO_4^{-3}.

Фазовые диаграммы. Результаты изучения фазового состава систем $M_2O–BaO–V_2O_5$, M = K, Rb, Cs в субсолидусном интервале температур приведены в [1]. Однако, как отмечено выше, состав двойных метаванадатов, образующихся в этих системах, к моменту выхода цитирумой статьи принимался соответствующим формуле $M_3Ba(VO_3)_5$. Последующий пересмотр стехиометрического состаа этих соединений (см. раздел «Двойные метаванадаты») позволил уточнить опубликованные в [1] диаграммы и представить на них образующиеся двойные метаванадаты в виде соединений $M_4Ba(VO_3)_6$ (рис. 41).

Следует отметить сложность процессов, протекающих при повышенных температурах в смесях исходных компонентов, содержащих менее 25 мол.% V_2O_5. (Указанное относится как к барийсодержащим состемам $M_2^{+1}O–M^{+2}O–V_2O_5$, так и ко всем рассмотренным представителям указанной группы соединений). Это прежде всего касается участия во взаимодействии наряду с карбонатами щелочных металлов, обычно используемых в качестве исходных компонентов, также их оксидов, образующихся в результате взаимодействия компонентов или диссоциации карбонатов.

С одной стороны, как показали термодинамические расчеты [8], карбонаты и оксиды щелочных металлов взаимодействуют с оксидами двухвалентных металлов, в частности с BaO, по различным схемам, с другой, оксиды щелочных металлов, как известно, склонны к испарению при повышенных температурах. Су-



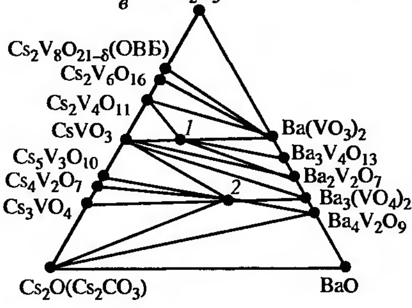


Рис. 41. Фазовые диаграммы систем $K_2O(K_2CO_3)–BaO–V_2O_5$ (*а*), $Rb_2O(Rb_2CO_3)–BaO–V_2O_5$ (*б*), $Cs_2O(Cs_2CO_3)–BaO–V_2O_5$ (*в*): *1* – $M_4Ba(VO_3)_6$, *2* – $MBaVO_4$

щественную роль играет также кинетический фактор. Так, для образования из исходных оксидов ванадата $Ba_4V_2O_9$ или композиций с участием $Ba_4V_2O_9$ требуется длительная выдержка при температрах, превышающих 700 °С. Указанные факторы сказываются на результатах изучения систем, проводящегося путем термообработки смесей исходных компонентов, за счет нарушения исходной стехиометрии, трудностей в достижения равновесия и др.

Представленные выше аргументы свидетельствуют о том, что исключить рассмотренные нежелательные усложнения системы и получить наиболее чистые соединения и наиболее достоверную информацию возможно и целесообразно за счет не термообработки смесей исходных компонентов, а за счет предварительного синтеза и аттестации наиболее удобных для решения поставленных задач промежуточных соединений и последующего изучения взаимодействия этих промежуточных соединений.

К примеру, представляется наиболее убедительным синтезировать двойной ортованадат не из смеси исходных комонентов, а в гомогенизированных смесях предварительно синтезированных простых ортованадатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сурат Л.Л., Слободин Б.В. // Журн. неорган. химии, 2005. Т. 50, № 3. С. 524–526.
2. [53-1240] ICDD.
3. Фотиев А.А., Шульгин Б.В., Москвин А.С., Гаврилов Ф.Ф. Ванадиевые крсталлофосфоры. Синтез и свойства. М.: Наука, 1976. 205 с.
4. Klement R., Kresse P. // Zs. anorg. allgem. Chemie, 1961. Bd 310. S. 53–68.
5. Le Flem G., Olazcuaga R. // Bull. Soc. Chim. France, 1968. No. 7. P. 2769–2780.
6. [32-1043] ICDD.
7. Olazcuaga R., Le Flem G., Hagenmuller P. // Rev. Chim. Minerale, 1976. T. 13, No. 1. P. 9–23.
8. Слободин Б.В., Красненко Т.И., Киселева Н.В. // Журн. неорган. химии, 1988. Т. 33, № 8. С. 2123–2126.
9. Слободин Б.В., Киселева Н.В. // Журн. неорган. химии, 1989. Т. 34, № 11. С. 2976–2978.
10. Зубков В.Г., Тютюнник А.П., Бергер И.Ф. и др. // Тез. докл. IV Национ. кристаллохим. конф. Черноголовка, 2006. У-19. С. 66.
11. Зубков В.Г., Тютюнник А.П., Бергер И.Ф. и др. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: УПИ, 2006. Вып. 21. С. 121–134.
12. Zubkov V.G., Tyutyunnik A.P., Berger I.F. et al. // Изв. вузов. Физика, 2006. Т. 49, № 10. Приложение. С. 395–397.
13. [57-685] ICDD.
14. [57-684] ICDD.
15. [57-683] ICDD.
16. Schrandt O., Muller-Buschbaum Hk. // Zs. Naturforsch., 1996. Bd 51b. P. 477–480.
17. [55-516] ICDD.
18. [85-272] ICDD.
19. Фотиев А.А., Кара-Ушанов В.Ю., Гаврилов Ф.Ф. Собственная люминесценция двойных ортованадатов // Синтез и свойства соединений III–VI гр. (V, Nb, Ta, Ti, Ga, Mo): Тр. Ин-та химии УНЦ АН СССР. Свердловск, 1975. Вып. 25. С. 58–74.

Заключение

Результаты исследования ванадатов *s*-элементов вносят определенный вклад в неорганическую и физическую химию ванадия и соединений с его участием и непосредственно связаны с проблемами материаловедения, промышленного производства и химии твердого тела. Рассматриваемый в настоящей публикации класс ванадатов составляет малую часть ванадийсодержащих химических соединений, однако на примере этого класса можно проследить многоликость природы образующихся соединений, их структурных особенностей, реакционной способности, многообразие и разнообразие свойств, которые, в зависимости от точки рассмотрения, можно отнести к полезным или нежелательным и т. д. Хорошо известны рекомендованные в научной литературе и существующие в реальности пути использования и участия многих ванадатов в технологических процессах, в научных исследованиях, в качестве материалов с заданными и регулируемыми свойствами и др.

Обсуждаемые в работе ванадаты по своей сущности принадлежат к оксидным системам M_2^+O–$M^{+2}O$–V_2O_5, поэтому многие особенности ванадатов – образование, свойства, структура близки к особенностям соединений, образующихся в других, не содержащих ванадий оксидных системах. Особенно следует подчеркнуть легкость прохождения в ванадийсодержащих системах окислительно-восстановительных реакций и возможность в результате этого образования оксидных ванадиевых бронз, их сосуществования с ванадатами и обратного перехода в ванадаты. Указанные процессы, зависящие от парциального давления кислорода в окружающей атмосфере, температуры и соотношения реагентов, характерны для ванадиевых катализаторов, для производств, связанных с пирометаллургией извлечения ванадия из промышленного сырья, с химическими процессами, происходящими на тепловых электростанциях, работающих на ванадийсодержащем топливе и т. д.

Значительная часть приводимой в настоящей публикации информации, главным образом посвященной синтезу, идентифика-

ции и структуре двойных ванадатов получена в Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН (Екатеринбург). Дальнейшее исследование ванадатов, по всей видимости, будет связано с всесторонним выявлением их свойств и возможностей, а также с расширением областей практического использования.

ПРИЛОЖЕНИЕ

№ 1	$LiVO_3$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
6.30	14.04	10
4.76	18.63	100
4.21	21.09	14
3.35	26.62	89
3.06	29.17	89
2.97	30.08	30
2.86	31.27	28
2.76	32.45	41
2.32	38.85	11
1.97	46.13	12
1.90	47.76	10
1.86	49.03	12
1.78	51.38	14
1.69	54.07	8
1.65	55.83	13

№ 2	β_n-Li_3VO_4	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
5.44	16.28	82
4.13	21.50	100
3.90	22.79	45
3.66	24.28	34
3.17	28.14	26
2.74	32.71	52
2.73	32.84	85
2.50	35.88	18
2.48	36.27	28
2.39	37.54	19
2.39	37.67	22
1.58	58.29	19
1.57	58.58	52
1.33	70.88	19
1.33	71.05	16

№ 3	γ_n-Li_3VO_4	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
5.60	15.81	40
4.70	18.87	40
4.21	21.09	80
4.06	21.87	60
3.79	23.46	100
3.27	27.25	20
3.23	27.59	40
2.79	32.05	40
2.76	32.41	20
2.72	32.90	40
2.66	33.67	40
2.60	34.47	100
1.99	45.55	40
1.62	56.86	60
1.51	61.35	40

№ 4	α-$NaVO_3$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
5.04	17.59	37
4.85	18.29	20
3.66	24.29	63
3.49	25.49	18
3.29	27.10	100
3.17	28.10	52
2.84	31.53	12
2.81	31.85	11
2.80	31.99	42
2.72	32.95	29
2.47	36.31	9
2.24	40.26	8
2.22	40.55	14
2.13	42.38	7
1.81	50.39	14

№ 5	β-$NaVO_3$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
7.07	12.50	21
5.02	17.67	100
3.54	25.16	32
3.24	27.48	29
3.02	29.58	22
2.95	30.26	61
2.68	33.38	11
2.54	35.31	14
2.30	39.21	9
1.96	46.17	11
1.89	48.07	8
1.82	49.94	17
1.72	53.30	9
1.71	53.39	8
1.59	57.90	11

№ 6	$Na_5V_3O_{10}$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
5.72	15.49	11
4.55	19.51	13
4.30	20.66	45
3.81	23.34	44
3.34	26.70	16
3.28	27.20	30
3.16	28.21	36
2.84	31.50	100
2.69	33.28	77
2.63	34.10	13
2.49	36.15	11
2.15	42.09	23
1.91	47.68	26
1.68	54.60	16
1.46	58.05	17

№ 7	$Na_4V_2O_7$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.88	18.15	51
4.08	21.75	63
4.05	21.90	58
3.82	23.25	15
3.59	24.80	34
3.35	26.59	27
2.90	30.85	28
2.88	31.04	56
2.87	31.17	35
2.71	33.00	59
2.70	33.10	38
2.68	33.44	100
2.67	33.56	61
2.62	34.18	15
2.04	44.33	35

№ 8	β-Na_3VO_4	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
6.05	14.63	25
4.59	19.32	100
4.37	20.31	90
4.10	21.66	50
3.52	25.28	17
3.04	29.36	70
3.02	29.56	35
2.96	30.14	35
2.89	30.92	16
2.79	32.11	55
2.78	32.19	2
2.67	33.54	2
2.66	33.69	3
2.53	35.45	1
2.49	36.09	3

№ 9	γ-Na_3VO_4	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.41	20.12	50
3.81	23.33	20
2.69	33.28	100
2.30	39.13	3
1.91	47.62	20
1.75	52.36	10
1.70	53.85	9
1.56	59.39	45
1.47	63.44	8
1.35	69.64	17
1.29	73.53	2
1.27	74.68	2
1.21	79.47	19
1.16	82.96	1

№ 10	$K_2V_8O_{21}$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
14.76	5.98	40
7.47	11.84	52
7.39	11.97	30
6.61	13.38	29
3.42	26.00	93
3.42	26.06	100
3.36	26.52	55
3.17	28.13	37
2.96	30.21	46
2.95	30.28	49
2.88	31.06	35
2.87	31.19	63
2.08	43.41	29
2.04	44.39	26
1.81	50.40	80

№ 11	KV_3O_8	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
7.58	11.67	84
5.62	15.78	54
4.94	17.95	8
3.56	25.03	18
3.45	25.79	34
3.20	27.92	100
2.87	31.21	21
2.85	31.43	11
2.81	31.83	29
2.62	34.21	8
2.47	36.36	9
2.20	41.12	9
2.15	42.07	7
1.99	45.49	29
1.88	48.29	6

№ 12	$K_3V_5O_{14}$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
5.01	17.70	58
4.17	21.30	11
3.76	23.62	14
3.28	27.15	100
3.01	29.68	41
2.84	31.42	50
2.51	35.76	20
2.50	35.85	31
2.47	36.29	18
2.09	43.31	22
1.88	48.40	18
1.64	55.94	21
1.63	56.32	10
1.56	59.16	16
1.56	59.27	11

№ 13	KVO_3	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
5.40	16.41	7
5.18	17.12	18
3.91	22.71	12
3.74	23.80	14
3.61	24.67	6
3.12	28.58	100
2.84	31.48	36
2.70	33.17	7
2.62	34.18	12
2.59	34.63	15
2.44	36.85	14
2.30	39.12	9
1.96	46.38	11
1.91	47.49	7
1.69	54.27	21

№ 14	$K_5V_3O_{10}$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.09	21.72	11
3.41	26.14	25
3.16	28.26	12
3.14	28.37	9
3.08	28.97	100
2.89	30.91	54
2.88	31.01	34
2.76	32.39	11
2.34	38.41	15
2.04	44.28	16
2.03	44.56	8
1.94	46.79	10
1.82	50.10	17
1.70	53.79	25
1.46	63.77	9

№ 15	$K_4V_2O_7$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
5.29	16.78	14
4.54	19.58	22
4.48	19.84	14
3.77	23.62	10
3.57	24.97	14
3.22	27.72	34
3.11	28.68	51
2.94	30.38	74
2.90	30.81	12
2.83	31.67	100
2.27	39.72	11
2.24	40.30	50
1.88	48.32	13
1.76	51.88	9
1.74	52.71	15

№ 16	β-K_3VO_4	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.79	18.52	17
2.97	30.12	29
2.91	30.65	100
2.10	43.11	17
2.03	44.66	3
1.70	53.82	21
1.67	54.81	14
1.55	63.81	5
1.33	71.03	4
1.32	71.31	5
1.29	73.56	3
1.12	80.13	4
1.11	87.11	3
1.10	87.92	4

№ 17	γ-K_3VO_4	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.77	18.59	45
4.13	21.50	20
2.93	30.48	100
2.50	35.88	2
2.39	37.56	17
2.08	43.58	25
1.69	54.09	45
1.60	57.64	10
1.47	63.25	12
1.41	66.49	1
1.31	71.78	14

№ 18	RbV_3O_8	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
7.82	11.31	31
5.74	15.44	21
4.00	22.20	16
3.55	25.08	48
3.24	27.50	24
3.21	27.73	100
3.03	29.50	23
2.92	30.56	19
2.87	31.16	32
2.48	36.20	16
2.40	37.39	17
2.20	40.96	12
2.13	42.40	12
2.12	42.51	12
2.03	44.66	23

№ 19	$Rb_2V_4O_{11}$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.96	17.87	9
3.48	25.58	100
3.45	25.81	67
2.83	31.53	47
2.79	32.10	87
2.48	36.19	15
2.21	40.78	7
2.19	41.18	19
2.16	41.78	10
1.87	48.75	7
1.85	49.14	15
1.74	52.65	10
1.71	53.27	8
1.71	53.64	15
1.63	56.51	12

№ 20	$Rb_3V_5O_{14}$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
5.25	16.87	15
4.30	20.64	10
3.35	26.59	100
3.05	29.26	40
2.84	31.43	45
2.63	34.08	60
2.50	35.83	40
2.25	40.06	20
2.17	41.52	5
2.09	43.32	115
1.99	45.50	5
1.93	47.02	25

№ 21	$RbVO_3$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
3.87	22.96	15
3.67	24.26	12
3.20	27.82	100
2.86	31.28	39
2.71	32.97	9
2.63	34.06	12
2.55	35.10	15
2.51	35.74	10
2.34	38.46	11
2.10	43.12	4
2.02	44.83	10
1.94	46.91	7
1.83	49.71	4
1.79	50.96	4
1.71	53.58	11

№ 22	$Rb_5V_3O_{10}$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
3.68	24.17	4
3.50	25.43	11
3.23	27.59	5
3.16	28.22	100
2.96	30.16	56
2.84	31.45	9
2.52	35.55	8
2.41	37.23	10
2.10	43.02	13
2.03	44.69	4
1.99	45.55	8
1.88	48.46	14
1.75	52.10	16
1.75	52.24	15

№ 23	$Rb_4V_2O_7$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.27	20.79	25
4.23	20.99	25
3.32	26.84	65
3.18	28.00	60
3.09	28.83	80
2.98	29.92	60
2.88	31.07	65
2.86	31.24	60
2.81	31.81	70
2.78	32.23	100
2.50	35.94	20
2.39	37.67	20
2.32	37.77	25
2.14	42.11	30
2.03	44.69	25

№ 24	Rb_3VO_4	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
6.58	13.45	30
4.26	20.84	50
3.46	25.73	30
3.31	26.91	80
3.19	27.95	30
3.10	28.78	100
2.78	32.17	80
2.49	36.07	50
2.43	37.01	30
2.15	42.05	30
2.03	44.67	30
1.95	46.51	30
1.89	48.10	30
1.65	55.51	30
1.60	57.60	30

№ 25	CsV_3O_8	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.27	20.78	13
4.08	21.77	31
3.94	22.52	12
3.79	23.49	23
3.68	24.15	56
3.32	26.85	25
3.24	27.49	100
3.09	28.84	29
3.08	28.96	21
3.02	29.59	23
2.95	30.26	39
2.49	36.05	15
2.46	36.43	27
2.15	41.95	18
2.07	43.77	16

№ 26	$Cs_2V_4O_{11}$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.89	18.13	10
3.57	24.93	100
3.54	25.12	61
2.84	31.53	23
2.80	31.99	42
2.61	34.32	15
2.30	39.08	10
2.30	39.21	8
2.21	40.73	17
2.18	41.23	8
1.92	47.29	8
1.91	47.62	15
1.75	52.29	9
1.72	53.11	10

№ 27	$CsVO_3$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
5.39	16.42	7
4.21	21.11	12
4.08	21.94	18
3.76	23.68	23
3.32	26.86	100
3.26	27.38	9
3.06	29.14	12
2.89	30.88	29
2.84	31.51	8
2.71	33.07	19
2.70	33.20	15
2.66	33.63	11
2.40	37.49	15
2.10	42.98	11
1.74	52.52	10

№ 28	$Cs_5V_3O_{10}$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.32	20.54	3
3.97	20.38	3
3.29	27.08	100
3.06	29.18	40
2.66	33.69	3
2.62	34.20	10
2.53	35.47	15
2.18	41.46	4
2.17	41.64	15
1.95	46.50	15
1.94	46.74	12
1.94	46.86	10
1.81	50.24	10
1.81	50.40	10
1.53	60.29	7

№ 29	$Cs_4V_2O_7$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
5.49	16.15	30
4.27	20.78	30
3.57	24.92	30
3.31	26.94	70
3.28	27.18	55
3.25	27.44	50
3.15	28.34	40
3.09	28.92	60
3.08	29.02	100
2.98	30.01	90
2.89	30.92	70
2.79	32.02	30
2.71	32.98	30
2.43	36.96	30
2.23	40.51	30

№ 30	Cs_3VO_4	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
3.31	26.94	25
3.09	28.89	25
3.01	29.68	100
2.86	31.28	50
2.70	33.18	50
2.44	36.84	25
2.22	40.64	75
2.09	43.29	75
2.05	44.18	75
1.93	47.06	25
1.80	50.69	50
1.54	60.16	75
1.41	66.40	50
1.35	69.82	50
1.32	71.66	50

№ 31	α-$Mg(VO_3)_2$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
6.26	14.14	30
4.32	20.54	70
3.24	27.52	20
3.15	28.35	70
3.06	29.20	100
2.73	32.84	30
2.31	38.94	20
2.22	40.55	20
2.09	43.34	25
1.89	48.13	25
1.54	59.98	15
1.53	60.59	15
1.52	61.12	20
1.50	61.62	15
1.49	62.22	15

№ 32	β-$Mg(VO_3)_2$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.74	18.70	75
4.33	20.51	50
3.53	25.24	100
3.35	26.63	50
3.09	28.91	50
3.06	29.20	50
2.91	30.75	50
2.40	37.46	80
2.37	37.97	50
2.23	40.38	20
2.13	42.46	20
2.10	43.10	20
1.83	49.79	50
1.80	50.61	50
1.79	51.07	20

№ 33	α-$Mg_2V_2O_7$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.81	18.45	50
3.74	23.80	53
3.53	25.18	66
3.25	27.45	53
3.23	27.60	28
3.12	28.57	100
3.04	29.37	45
3.03	29.44	60
2.92	30.62	85
2.69	33.30	39
2.58	34.81	62
2.46	36.53	31
2.39	37.69	40
1.49	62.10	56
1.48	62.82	52

№ 34	β-$Mg_2V_2O_7$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
5.13	17.27	30
4.71	18.83	20
4.12	21.54	50
3.91	22.73	40
3.70	24.03	30
3.20	27.87	100
3.18	28.00	100
3.17	28.13	100
3.08	28.95	40
3.02	29.50	70
2.61	34.32	30
2.54	35.36	20
2.50	35.89	20
2.17	41.52	20
2.09	43.30	20

№ 35	γ-$Mg_2V_2O_7$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
5.16	17.17	60
3.74	23.77	20
3.20	27.86	60
3.19	27.96	100
3.18	28.01	60
3.17	28.13	20
3.10	28.80	60
3.09	28.85	40
3.04	29.36	60
2.62	34.20	40
2.41	37.28	60
2.40	37.44	20
2.20	40.99	20
1.93	47.07	20
1.67	55.11	20

№ 36	$Mg_3(VO_4)_2$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.51	19.67	15
3.28	27.16	40
3.01	29.65	45
2.86	31.25	10
2.56	35.09	90
2.49	36.04	50
2.47	36.42	15
2.08	43.52	80
1.80	50.73	15
1.75	52.32	10
1.62	56.97	20
1.59	58.15	50
1.47	63.30	100
1.43	65.29	55
1.27	74.47	45

№ 37	$Ca(VO_3)_2$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.86	18.24	66
4.54	19.54	62
3.55	25.06	100
3.44	25.88	24
3.40	26.18	7
3.20	27.88	70
2.96	30.16	74
2.44	36.80	26
2.43	36.90	35
2.27	39.71	33
1.98	45.89	21
1.92	47.28	14
1.84	49.61	24
1.82	50.11	15
1.63	56.25	30

№ 38	α-$Ca_2V_2O_7$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
6.86	12.90	10
4.66	19.02	15
4.61	19.24	20
3.48	25.55	30
3.31	26.91	15
3.28	27.13	15
3.20	27.84	60
3.15	28.32	50
3.10	28.75	100
3.04	29.36	30
2.98	29.97	70
2.88	30.98	30
2.87	31.19	20
2.83	31.61	20
2.24	40.26	20

№ 39	β-$Ca_2V_2O_7$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.53	19.58	15
3.48	25.58	15
3.25	27.42	10
3.20	27.86	20
3.16	28.22	95
3.14	28.40	100
3.10	28.77	30
3.08	28.97	40
3.02	29.55	40
2.96	30.13	10
2.91	30.70	30
2.87	31.09	10
2.79	32.03	10
2.27	39.67	35
2.15	41.93	10

№ 40	$Ca_3(VO_4)_2$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
8.40	10.52	10
6.68	13.24	10
6.36	13.91	10
5.41	16.37	40
4.55	19.49	40
4.20	21.14	50
3.53	25.24	50
3.32	26.84	80
3.12	27.58	20
2.98	29.93	20
2.95	30.26	100
2.84	31.47	40
2.70	33.11	100
2.59	34.59	30
1.76	51.84	20

№ 41	$Ca_4V_2O_9$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.19	21.20	21
3.56	25.02	43
3.40	26.20	14
3.34	26.70	18
3.21	27.76	18
3.18	28.08	100
3.07	29.02	82
2.95	30.30	46
2.90	30.84	50
2.81	31.86	64
2.69	33.30	29
2.56	34.96	36
2.29	39.30	18
2.04	44.48	29
1.98	45.76	36

№ 42	$Ca_7V_4O_{17}$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.01	22.16	20
3.50	25.42	40
3.43	25.96	10
3.20	27.89	12
2.91	30.71	100
2.85	31.42	45
2.82	31.70	60
2.70	33.19	24
2.35	38.34	14
2.00	45.26	30
1.88	48.27	28
1.87	48.68	12
1.75	52.23	14
1.70	53.99	12
1.52	60.81	11

№ 43	α-$Sr(VO_3)_2$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.50	19.71	50
3.13	28.49	100
3.02	29.55	55
2.86	31.25	55
2.55	35.16	20
2.14	42.19	40
2.09	43.25	15
2.02	44.83	15
1.91	47.59	20
1.84	49.41	30

№ 44	β-$Sr(VO_3)_2$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
3.63	24.50	15
3.31	26.91	100
2.80	31.94	15
2.68	33.41	15
2.30	39.13	15
2.18	41.38	20
1.81	50.34	10
1.73	52.94	10
1.65	55.59	10
1.50	61.75	10

№ 45	α-$Sr_2V_2O_7$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
3.50	25.43	50
3.33	26.74	100
3.31	26.93	40
3.19	27.92	80
3.17	28.09	30
3.14	28.38	50
3.10	28.79	50
3.09	28.86	50
2.98	29.94	40
2.93	30.48	40
2.87	31.09	30
2.81	31.84	50
2.71	33.00	40

№ 46	β-$Sr_2V_2O_7$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
3.53	25.23	20
3.50	25.46	28
3.40	26.18	100
3.25	27.46	23
3.21	27.81	87
3.13	28.48	74
3.09	28.87	28
3.06	29.12	31
2.96	30.17	36
2.95	30.25	51
2.83	31.58	40
2.72	32.90	35
2.54	35.34	21
2.48	36.15	21
2.21	40.84	24

№ 47	$Sr_3(VO_4)_2$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
3.10	28.87	100
2.81	31.84	80
2.36	38.05	20
2.23	40.39	20
2.19	41.18	30
2.08	43.44	80
1.86	48.99	80
1.83	49.82	20
1.67	54.82	80
1.62	56.70	50
1.55	59.63	30
1.36	69.14	40

№ 48	$Sr_4V_2O_9$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.79	18.51	10
4.33	20.49	10
3.71	23.97	18
3.49	25.50	10
3.40	26.19	22
3.28	27.16	27
2.99	29.86	100
2.89	30.92	47
2.81	31.82	18
2.02	44.76	16
1.93	47.15	18
1.91	47.49	33

№ 49	$Ba(VO_3)_2$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
7.03	12.58	30
3.73	23.81	30
3.45	25.83	100
3.40	26.20	100
3.35	26.60	30
3.21	27.73	100
2.93	30.52	30
2.89	30.91	40
2.76	32.45	40
2.43	36.93	40
2.42	37.19	30
2.41	37.31	40
2.25	40.07	50
2.16	41.80	50

№ 50	$Ba_3V_4O_{13}$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
3.81	23.33	35
3.71	23.97	50
3.62	24.57	30
3.43	25.96	100
3.29	27.08	80
3.21	27.78	35
3.08	28.94	40
2.91	30.66	45
2.77	32.34	22
2.46	36.56	25
2.17	41.52	30
2.16	41.87	50

№ 51	$Ba_2V_2O_7$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
5.14	17.23	30
4.67	18.97	20
3.92	22.65	20
3.64	24.43	40
3.61	24.64	70
3.48	25.53	90
3.42	26.03	30
3.34	26.68	100
3.24	27.55	30
3.20	27.89	20
3.08	28.99	30

№ 52	$Ba_3(VO_4)_2$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.88	18.17	11
3.65	24.36	12
3.25	27.45	100
2.89	30.88	75
2.27	39.73	11
2.16	41.78	40
1.96	46.23	25
1.73	52.85	25
1.67	54.94	13
1.62	56.63	12
1.42	65.91	13
1.28	74.30	10

№ 53	$Ba_4V_2O_9$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.52	19.62	32
3.60	24.71	29
3.42	26.03	47
3.13	28.52	100
3.01	29.61	88
2.17	41.54	45
2.12	42.72	32
2.08	43.54	46
2.01	45.09	36
1.98	45.90	38
1.96	46.31	61
1.70	53.76	29
1.65	55.73	28

№ 54	$LiMgVO_4$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
3.77	23.59	100
3.55	25.05	79
3.13	28.53	79
2.82	31.73	58
2.61	34.40	95
2.56	35.01	61
2.36	38.12	38
2.21	40.87	25
1.88	48.35	27
1.77	51.50	32
1.56	59.18	32
1.50	61.80	50

№ 55	$LiMg_4(VO_4)_3$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.74	18.71	10
4.65	19.06	18
3.32	26.84	31
3.03	29.44	54
2.78	32.17	100
2.76	32.39	17
2.65	33.83	12
2.32	38.70	17
1.74	52.66	12
1.72	53.32	18
1.71	53.82	17
1.70	54.03	21

№ 56	$Na_6Mg_3(VO_4)_4$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.23	20.98	15
4.05	21.93	10
3.92	22.66	60
3.64	24.43	55
3.19	27.95	10
2.82	31.70	20
2.75	32.53	40
2.67	33.54	100
2.14	42.19	15
1.82	49.99	10

№ 57	$NaMg_4(VO_4)_3$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.69	18.91	10
3.37	26.46	20
3.04	29.37	40
2.80	31.95	100
2.79	32.09	20
2.68	33.43	10
2.41	37.35	15
2.35	38.32	30
2.17	41.52	10
2.13	42.51	10
1.90	47.81	15
1.83	49.79	10
1.71	53.48	10

№ 58	$K_2Mg(VO_3)_4$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
7.55	11.71	26
6.76	13.09	37
5.43	16.31	19
3.78	23.52	51
3.68	24.16	57
3.30	27.00	100
3.18	28.04	37
2.83	31.59	81
2.72	32.90	60
2.42	37.12	21
2.40	37.44	18
2.20	40.99	27
2.18	41.38	23
1.96	46.38	17
1.88	48.37	17

№ 59	$K_2MgV_2O_7$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
5.69	15.56	20
3.74	23.77	13
3.46	25.73	18
3.19	27.95	14
3.13	28.49	100
2.85	31.36	15
2.65	33.80	13
1.97	45.94	11
1.94	46.84	17
1.90	47.91	8
1.80	50.55	9

№ 60	$Na_2Ca(VO_3)_4$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.92	18.01	31
4.09	21.71	26
3.68	24.16	17
2.95	30.30	100
2.61	34.38	28
2.49	36.00	18
2.37	37.98	6
2.25	40.06	8
1.98	45.89	8
1.84	49.38	15
1.79	50.95	19
1.74	52.49	9

№ 61	$Na_3Ca_2V_3O_{11}$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.49	19.76	22
4.35	20.40	24
3.38	26.31	21
3.33	26.78	38
3.01	29.67	100
2.80	31.91	67
2.72	32.88	11
2.52	35.63	10
2.18	41.42	12
2.08	43.49	12
1.83	49.76	10
1.72	53.14	12

№ 62	$Na_2Ca_7(V_2O_7)_4$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
3.44	25.88	14
3.41	26.11	14
3.19	27.95	28
3.12	28.59	28
3.06	29.16	100
3.03	29.45	96
3.02	29.55	41
2.98	29.96	28
2.86	31.25	21
2.80	31.94	30
2.78	32.17	17
2.28	39.49	10
1.89	48.10	14

№ 63	α-$NaCaVO_4$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.06	21.87	25
3.88	22.90	20
2.92	30.59	50
2.89	30.92	100
2.73	32.78	60
2.03	44.60	25
1.79	50.95	20
1.69	54.34	15
1.65	55.51	15
1.62	56.71	25
1.50	61.89	20

№ 64	γ-$NaCaVO_4$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
3.93	22.61	60
3.62	24.57	40
2.90	30.81	100
2.76	32.41	100
2.18	41.40	40
2.01	45.00	80
1.84	49.61	20
1.77	51.63	20
1.64	56.21	40
1.61	57.01	40
1.54	60.20	40
1.47	63.20	20
1.40	67.03	20

№ 65	β-$NaCaVO_4$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.08	21.76	10
3.98	22.32	60
3.23	27.59	17
3.02	29.55	17
2.94	30.35	100
2.81	31.84	17
2.11	42.84	35
2.06	43.94	12
1.99	45.59	38
1.50	62.03	96
1.45	64.03	19

№ 66	$NaCa_4(VO_4)_2$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.01	22.15	50
3.67	24.23	20
3.32	26.83	50
3.07	29.06	20
2.99	29.86	25
2.90	30.81	100
2.87	31.14	60
2.68	33.41	25
2.67	33.54	40
2.60	34.47	17
2.32	38.78	15

№ 67	$K_3Ca(VO_3)_5$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
12.91	6.81	100
5.53	16.01	30
5.08	17.41	13
4.32	20.52	18
4.29	20.71	70
3.90	22.77	25
3.37	26.40	45
3.36	26.53	60
3.34	26.65	87
2.89	30.85	29
2.77	32.35	50
2.76	32.42	31
1.95	46.51	17

№ 68	$K_2CaV_2O_7$	
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.35	20.40	40
3.49	25.50	30
3.29	27.08	100
3.12	28.59	20
3.11	28.68	30
3.07	29.06	75
3.01	29.65	45
2.87	31.14	65
2.83	31.59	60
2.42	37.12	20
2.10	43.04	

№ 69 α-$KCaVO_4$

d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.20	21.14	15
4.09	21.71	15
3.82	23.27	20
3.04	29.36	60
2.99	29.86	60
2.87	31.14	100
2.85	31.36	80
2.08	43.47	25
2.07	43.69	15
2.05	44.14	20

№ 70 $K_4Ca(VO_4)_2$

d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
3.12	28.59	20
2.99	29.86	50
2.95	30.27	100
2.86	31.25	70
2.76	32.41	40
2.73	32.78	25
2.68	33.41	10
2.47	36.34	10
2.42	37.12	10
2.15	41.99	20
2.06	43.92	20

№ 71 $Rb_2Ca(VO_3)_4$

d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
3.83	23.20	14
3.44	25.88	23
3.40	26.19	93
3.36	26.51	100
3.13	28.49	20
2.97	30.06	23
2.95	30.27	20
2.92	30.59	19
2.85	31.36	16
2.78	32.17	50
2.64	33.93	16

№ 72 $Rb_2CaV_2O_7$

d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
5.01	17.68	11
3.61	24.62	18
3.35	26.56	22
3.19	27.94	28
3.17	28.15	50
2.98	29.92	100
2.31	38.97	12
2.29	39.24	17

№ 73 $Cs_2CaV_2O_7$

d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.70	18.85	17
4.69	18.91	25
3.67	24.22	53
3.40	26.16	29
3.24	27.54	59
3.23	27.60	100
3.05	29.22	86
3.04	29.31	75
2.79	32.11	11
2.78	32.18	11
2.56	34.99	13
2.55	35.11	27

№ 74 $CsCaVO_4$

d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
3.87	22.96	7
3.14	28.44	13
3.11	28.66	34
3.08	28.96	29
3.06	29.16	12
2.97	30.04	100
2.16	41.76	10
2.14	42.23	9
1.96	43.66	8
1.72	53.11	13

№ 75 $Na_2Sr(VO_3)_4$

d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.96	17.87	15
4.14	21.45	54
3.76	23.64	18
3.36	26.51	16
3.00	29.76	100
2.68	33.41	19
2.54	35.31	16
2.00	45.30	12
1.92	47.25	14
1.87	48.54	18

№ 76 α-$NaSrVO_4$

d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
5.81	15.24	20
5.10	17.37	25
4.05	21.93	25
3.98	22.32	30
2.95	30.27	70
2.93	30.48	100
2.90	30.81	45
2.88	31.03	35
2.85	31.36	65
2.74	32.66	25
2.09	43.12	25
1.99	45.50	35
1.81	50.49	25

№ 77 β-NaSrVO$_4$

d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.12	21.55	15
2.96	30.17	85
2.89	30.92	100
2.47	36.40	20
2.37	37.90	40
2.19	41.21	20
2.09	43.21	20
2.07	43.76	8
1.93	47.05	6
1.88	48.46	2
1.83	49.76	16
1.83	49.90	9

№ 78 γ-NaSrVO$_4$

d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.13	21.50	40
3.02	29.55	65
2.85	31.36	100
2.07	43.60	35

№ 79 K$_6$Sr(VO$_3$)$_8$

d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
5.20	17.04	40
4.84	18.32	17
3.68	24.15	50
3.64	24.40	46
3.55	25.06	39
3.51	25.30	43
3.45	25.80	28
3.15	28.34	100
2.94	30.39	23
2.91	30.72	19
2.82	31.65	57

№ 80 K$_4$Sr(VO$_3$)$_6$

d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
7.36	12.01	32
4.94	17.93	31
4.60	19.27	22
4.40	20.13	17
3.97	22.37	24
3.68	24.18	54
3.22	27.67	100
3.16	28.21	85
3.04	29.37	23
2.87	31.13	46
2.52	35.57	19
2.45	36.58	19
2.32	38.83	20
2.30	39.10	17

№ 81 K$_2$Sr(VO$_3$)$_4$

d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
5.31	16.68	15
4.38	20.25	54
3.87	22.97	10
3.46	25.73	18
3.13	28.51	100
2.73	32.72	30
2.66	33.70	13
2.11	42.87	17
1.99	45.55	10
1.93	46.94	11
1.91	47.67	12
1.85	49.19	11
1.64	55.84	14

№ 82 KSr(VO$_3$)$_3$

d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
3.78	23.52	34
3.58	24.85	22
3.56	24.99	30
3.54	25.15	51
3.29	27.07	71
3.24	27.46	54
3.08	28.98	88
3.07	29.07	100
3.06	29.19	35
3.00	29.78	28
2.99	29.86	43
2.97	30.07	40
2.52	35.57	21

№ 83 KSrVO$_4$

d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
5.02	17.65	24
4.15	21.39	19
4.13	21.50	14
3.37	26.43	26
3.03	29.45	18
2.98	29.96	100
2.97	30.06	85
2.91	30.70	62
2.88	31.03	78
2.19	41.19	27
2.08	43.47	36
2.07	43.69	12

№ 84 Rb$_2$Sr(VO$_3$)$_4$

d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
7.84	11.28	8
4.48	19.80	30
3.51	25.35	10
3.19	27.95	100
2.77	32.29	30
2.73	32.78	11
1.96	46.28	12
1.95	46.53	10
1.67	54.94	16

№ 85 $Cs_2Sr(VO_3)_4$		
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.56	19.45	28
3.96	22.43	20
3.95	22.49	20
3.23	27.59	100
2.80	31.94	39
2.79	32.05	49
2.50	35.89	17
2.49	36.04	18
1.98	45.79	17
1.97	46.03	20
1.69	54.23	19
1.68	54.58	24

№ 86 $RbSrVO_4$		
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
3.42	26.03	45
3.20	27.89	26
3.07	29.05	16
3.05	29.29	100
3.03	29.40	50
2.95	30.31	61
2.92	30.63	83
2.52	35.63	24
2.46	36.50	29
2.27	39.67	29
2.26	39.76	20
2.11	42.74	45
1.91	47.47	17
1.78	51.28	25
1.69	54.06	21

№ 87 $NaBaVO_4$		
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
4.13	21.50	20
2.96	30.17	55
2.91	30.70	100
2.70	33.15	10
2.38	37.77	14
2.08	43.47	20
1.97	46.03	10
1.84	49.50	11
1.69	54.23	10
1.68	54.58	14
1.48	62.73	10

№ 88 $K_4Ba(VO_3)_6$		
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
7.35	12.03	62
4.98	17.80	36
4.61	19.24	20
3.67	24.23	44
3.23	27.59	100
3.20	27.86	69
3.07	29.06	27
2.87	31.14	19
2.85	31.36	24
2.56	35.02	20
2.34	38.44	20
2.00	45.30	16

№ 89 $Rb_4Ba(VO_3)_6$		
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
7.48	11.82	37
3.96	22.44	29
3.74	23.77	75
3.28	27.16	91
3.25	27.42	100
3.21	27.77	19
3.12	28.59	24
2.92	30.59	29
2.91	30.70	19
2.60	34.47	19
2.50	35.89	27
2.37	37.93	33
2.31	38.96	16
2.13	42.40	18

№ 90 $Cs_4Ba(VO_3)_6$		
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
7.66	11.54	13
4.03	22.04	39
3.83	23.20	77
3.42	26.03	14
3.36	26.51	60
3.30	27.00	100
2.99	29.86	32
2.98	29.96	19
2.64	33.93	15
2.56	35.02	31
2.55	35.16	23
2.42	37.12	29
2.35	38.27	15
2.17	41.58	17

№ 91 $KBaVO_4$		
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
5.06	17.51	23
3.44	25.88	28
3.12	28.59	25
3.08	28.97	100
2.96	30.17	40
2.91	30.70	35
2.49	36.04	14
2.25	40.04	30
2.14	42.19	37
2.12	42.61	32
1.99	45.55	14
1.80	50.67	12
1.74	52.55	16
1.73	52.88	16

№ 92 $RbBaVO_4$		
d, Å	2Θ, град (Cu изл.)	Int (интенсив.)
3.51	25.35	51
3.17	28.13	22
3.14	28.40	80
3.13	28.49	100
2.99	29.86	80
2.98	29.96	60
2.55	35.16	26
2.28	39.49	24
2.17	41.58	25
2.16	41.78	34
1.84	49.50	17
1.76	51.91	22

Замеченные опечатки

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
3, 73	Название главы 3	$M^{+}_2O–M^{+}_2O–V_2O_5$	$M^{+}_2O–M^{+2}O–V_2O_5$
8	14-я снизу	V_2O_5 при медленной	V_2O_5, при медленной
33	7-я сверху	церия	цезия

Научное издание

Борис Владимирович Слободин

Ванадаты *s*-элементов

Рекомендовано к изданию ученым советом
Института химии твердого тела и НИСО УрО РАН

Редактор **Л.А. Урядова**
Технический редактор **Е.М. Бородулина**
Корректор **Н.В. Каткова**
Компьютерная верстка **О.С. Николаевой**

НИСО УрО РАН № 42(08)–36. Сдано в набор 15.04.08.
Подписано в печать 20.05.08. Формат 60×84 1/16. Бумага типографская.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 8,5. Уч.-изд. л. 10. Тираж 150. Заказ 170.

Оригинал-макет изготовлен в РИО УрО РАН.
620219, Екатеринбург, ГСП-169, ул. Первомайская, 91.

Типография «Уральский центр академического обслуживания».
620219, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.